

**STERISCHE EFFEKTE BEI DER KOMPLEXBILDUNG VON
SCHWERMETALLIONEN MIT 1, 4, 7, 10-TETRAAZACYCLOTRIDECANEN**

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Willi Steinmann

aus Trimbach/SO

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**STERISCHE EFFEKTE BEI DER KOMPLEXBILDUNG VON
SCHWERMETALLIONEN MIT 1, 4, 7, 10-TETRAAZACYCLOTRIDECANEN**

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Willi Steinmann

aus Trimbach/SO

1973



Genehmigt von der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

und

PD Dr. Th. Kaden

Basel, den 13. Februar 1973

Prof. Dr. M. Eichler

Dekan

INHALTSUEBERSICHT

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	8
2.	EXPERIMENTELLER TEIL	
2.1	Synthesen	10
2.1.1	Allgemeines	10
2.1.2	Synthese von dtetramin	11
2.1.3	Synthese von ttetramin	15
2.1.4	Synthese von htetramin	17
2.1.5	Synthese von ATH	19
2.2	Messtechnischer Teil	21
2.2.1	Titrationsskurven und pK_H -Werte der Liganden	21
2.2.2	Absorptionsspektren	24
2.2.2.1	Spektren der Ni^{2+} -Komplexe	24
2.2.2.2	Spektren der Cu^{2+} -Komplexe	26
2.2.2.3	Spektren der Co^{2+} -Komplexe	29
2.2.3	Kinetik der Komplexbildung	31
2.2.3.1	Kinetik der Ni^{2+} -Komplexe	32
2.2.3.2	Kinetik der Cu^{2+} -Komplexe	37
2.2.3.3	Kinetik der Co^{2+} -Komplexe	37
2.2.3.4	Kinetik der Zn^{2+} -Komplexe	37
3.	RESULTATE UND DISKUSSION	
3.1	Synthese und Eigenschaften der Liganden	46
3.2	Eigenschaften der Komplexe	56
3.2.1	Ni^{2+} -Komplexe	56

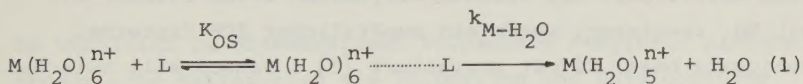
3.2.2	Cu ²⁺ - Komplexe	58
3.2.3	Co ²⁺ - Komplexe	60
3.3	Kinetik und Mechanismus der Komplexbildung	64
4.	ZUSAMMENFASSUNG	76
5.	LITERATURVERZEICHNIS	78
6.	CURRICULUM VITAE	81

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1 Einleitung

Dank der Entwicklung der Relaxationsmethoden sind kinetische Studien an Metallkomplexen mit beliebigen Zentralatomen und Liganden möglich geworden. Dies führte in den letzten Jahren zu einem riesigen Zahlenmaterial, aus dem Eigen et al. [1] ein allgemeines Bild für den Mechanismus der Komplexbildung entwarfen.

Während Reaktionen mit Alkali- und Erdalkalimetallionen (mit Ausnahme von Be^{2+} , Mg^{2+}) diffusionskontrolliert und solche mit kleinem und/oder stark geladenen Ionen (Be^{2+} , Al^{3+}) von der Basizität des angreifenden Liganden abhängig sind, verläuft die Komplexbildung der andern Aquoionen nach einem mehrstufigen Mechanismus (1).



Einzähnige Liganden lagern sich in einem ersten raschen Schritt in die äussere Koordinationsschale des Metallions ein, unter Ausbildung eines sogenannten Outer-sphere Komplexes, dessen Stabilität allein durch elektrostatische Kräfte bestimmt wird. Im zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird eine am Metallion koordinierte Wassermolekel abgespalten und der Komplexbildner von der zweiten in die erste Koordinationssphäre eingebaut. Für diesen Prozess sind zwei Extremfälle möglich:

Entweder greift der Ligand an und verdrängt eine Wassermolekel aus dem Koordinationsverband (S_{N2}), oder die Solvensmolekel dissoziiert ohne Beteiligung des Komplexbildners ab (S_{N1}). Natürlich ist auch ein Mechanismus denkbar, in welchem ein gleichzeitiges Angreifen des Liganden und Abstoßen einer Wassermolekel stattfindet. Aus der Beobachtung, dass die Komplexbildungsgeschwindigkeit meistens kaum von der Natur des angreifenden Liganden, sondern allein von der Art, Grösse und Ladung des Metallions abhängt, wurde auf einen S_{N1} ähnlichen Mechanismus geschlossen.

Bei mehrzähligen, offenkettigen Liganden, wie Triäthylen-tetramin und Tetraäthylenpentamin, ist eine stufenweise Anlagerung der koordinationsfähigen Ligandatome nach dem besprochenen Mechanismus wahrscheinlich, wobei die Ausbildung der ersten Metall-Stickstoffbindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [2]. Da aber zweiwertige Metallionen mit solchen Polyaminen etwas rascher als mit NH_3 reagieren, wurde ein zusätzlicher ICB (internal conjugate base) Effekt postuliert [3]. Danach soll zwischen einem stark basischen Donoratom des Komplexbildners und einer Wassermolekel der inneren Koordinationssphäre eine Wasserstoffbrücke ausgebildet werden (Fig. 1). Diese stabilisiert einerseits den Outer-sphere Komplex und schwächt andererseits die Metall-Wasser Bindung, sodass die Abspaltung einer Solvensmolekel erleichtert wird. Ein zweites Donoratom des gleichen Liganden besetzt sofort die leere Koordinationsstelle und bildet die erste Metall-Ligand Bindung. Da dies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, ergibt sich eine Beschleunigung der Gesamtreaktion.

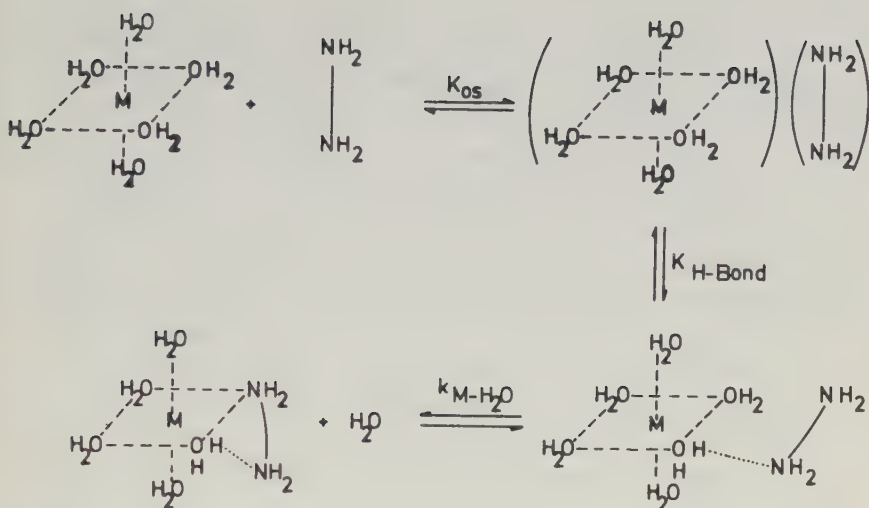


Fig. 1 ICB Effekt bei der Komplexbildung von Aethylen-
diamin (nach [3])

Im Vergleich zu offenkettigen Polyaminen reagieren planare, aromatische Makrozyklen wie Porphyrine und Phtalocyanine viel langsamer mit Metallionen [4] . Da für diese Verbindungen die stufenweise Anlagerung der Ligandatome und somit die stufenweise Dissoziation koordinierter Wassermolekel aus sterischen Gründen nicht möglich ist, muss die Komplexbildung über einen andern Mechanismus verlaufen.

In einem raschen Schritt bildet sich ein Anlagerungskomplex, in dem das Metallion über der Ebene des Liganden liegt (sitting atop complex). Anschliessend wird das Metallion unter gleichzeitiger Abspaltung mehrerer Wassermolekel in den Ring eingebaut (Fig. 2).

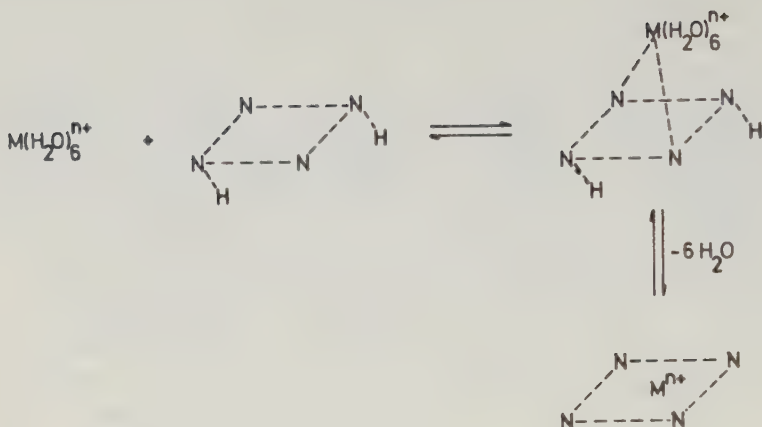


Fig. 2 Komplexbildung von aromatischen Makrozyklen (nach [4])

Die Beobachtung, dass zusätzliche aromatische Liganden die Komplexbildung katalysieren, kann auf Grund des vorgeschlagenen Mechanismus verstanden werden [5] . In einem raschen, vorgelagerten Gleichgewicht entsteht zwischen dem Makrozyklus und dem Hilfsligandkomplex zunächst ein sandwich-artiger Charge-transfer Komplex, der natürlich viel stabiler als ein gewöhnlicher sitting-atop Komplex eines Aquoions ist. Das Metallion befindet sich so in unmittelbarer Nähe der vier Stickstoffatome an die es koordiniert werden muss, wodurch der Einbau in das Ringsystem relativ leicht erfolgen kann.

Neben diesem extremen, durch den makrozyklischen Bau bedingten sterischen Einfluss, der diese Liganden nach einem andern Mechanismus als offenkettige Komplexbildner zu reagieren zwingt, kennt man eine ganze Reihe von schwachen Wechselwirkungen sterischer Natur, die die Reaktivität eines Komplexbildners verändern können.

So reagieren z.B. zweiwertige Metallionen mit β -Alanin, mit dem ein Sechser-Chelatring entsteht, langsamer als mit α -Alanin, mit dem ein Fünfer-Ring gebildet wird [6] . Der Unterschied der Aktivierungsenergie wird einerseits durch die kleinere Ringspannung des Fünfer- im Vergleich zum Sechserchelatring, andererseits aber auch durch unterschiedliche Entropieänderungen bewirkt (kinetischer Chelateffekt [7]). Die bei der Komplexbildung durch Freisetzung von zwei Wassermolekeln pro Ligand gewonnene Entropie ist in beiden Fällen zwar gleich gross. Durch Verminderung der Beweglichkeit des Komplexbildners entsteht aber auch ein Entropieverlust, der beim Fünfer- kleiner als beim Sechser-ring ist, da im ersten Fall die Rotationsenergie einer Viererkette, im zweiten diejenige einer fünfatomigen Kette verloren geht. Einen analogen kinetischen Chelateffekt kann man auch bei der Komplexbildung von Metallionen mit α - und β - Aminobuttersäure beobachten [8] .

Alkylsubstituenten am Ligandmolekül beeinflussen ebenfalls durch sterische Wechselwirkung die Reaktivität. Wie kinetische Messungen an N-substituierten Aethylendiaminen mit Ni^{2+} zeigten, nimmt die Komplexbildungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Substitutionsgrad ab [9] . So vermindert die Einführung einer ersten Aethylgruppe (N-Äthyläthylendiamin) die Reaktivität um einen Faktor fünf. Eine zweite Aethylgruppe (N,N'-Diäthyläthylendiamin) bewirkt eine weitere Abnahme um einen Faktor 10-50. Die vierfach alkylierte Verbindung (N,N,N',N'-Tetraäthyläthylendiamin) reagiert überhaupt nicht mehr. Eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Tendenz ist bei Methyl- substituierten Aminen zu beobachten.

Für makrozyklische aliphatische Liganden, in welchen eine durch den zyklischen Bau bedingte noch grössere sterische Hinderung vorliegt, wäre demnach im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen eine kleine Reaktivität zu erwarten. In der Tat ist die Komplexbildung von Ni^{2+} mit 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (Cyclam-14) ca. 30'000 mal langsamer als mit dem offenkettigen Tetraamin TRIEN [10]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann in diesem Fall nicht mehr die Abspaltung der ersten Wassermolekel sein, sondern ist in der Ausbildung der zweiten oder dritten Metall-Stickstoff Bindung zu suchen. (Fig. 3) Um diese herstellen zu können, ist eine Rotation des Liganden in eine sterisch günstige Lage nötig. Dabei muss eine beträchtliche Energiebarriere überwunden werden, die einen wichtigen Bestandteil der Aktivierungsenergie darstellt.

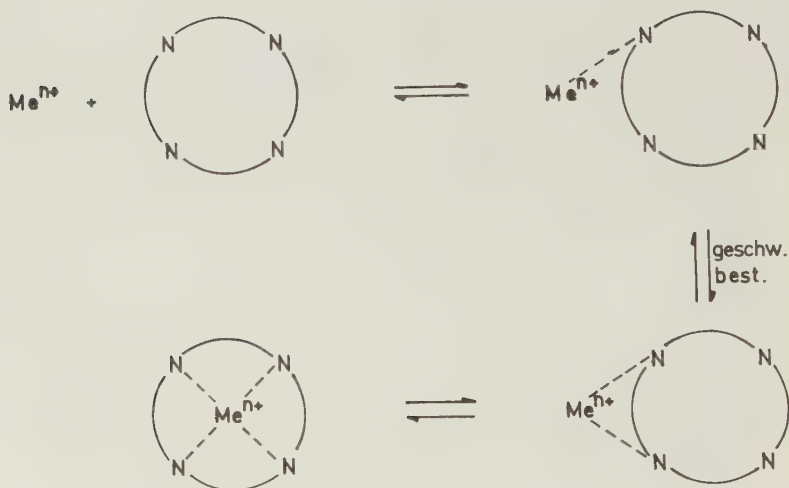


Fig. 3 Komplexbildung mit aliphatischen Makrozyklen (nach [10])

Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung unterstützt, dass Substituenten, die durch sterische Wechselwirkung die Flexibilität und Beweglichkeit des Makrozyklus vermindern, die Komplexbildung verlangsamen [11, 12, 13]. Beispiele dafür findet man sowohl bei N- wie bei C-substituierten Cyclam-14 Derivaten. So reagieren N-Methyl-, N,N'-Dimethyl- und N,N', N'', N'''-Tetramethylcyclam-14 mit Cu^{2+} im Verhältnis 1:15:42 [14]. Ausserdem zeigt ein Vergleich von Messungen an Cyclam-14 [10] und meso-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (tet a) [12], dass die sechs Methylgruppen am Ring die Komplexbildung mit Cu^{2+} um einen Faktor 12 verlangsamen.

Bei diesen Untersuchungen wurde ausserdem beobachtet, dass die Komplexbildung von Cu^{2+} mit tet a über ein blaues, metastabiles Zwischenprodukt verläuft, in welchem das Cu^{2+} trigonalbipyramidal koordiniert ist [15]. Die Umwandlung dieses blauen Zwischenproduktes in das violette Endprodukt ist basenkatalysiert [12] und soll nach dem folgenden Mechanismus verlaufen:

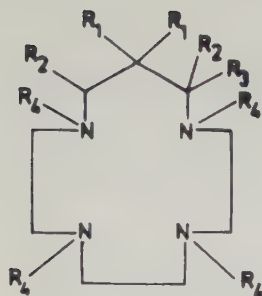
In einem vorgelagerten, raschen Gleichgewicht wird eine koordinierte Aminogruppe deprotoniert, wodurch am Stickstoff Inversion stattfinden kann. Dies bedeutet für den Liganden eine zusätzliche Beweglichkeit, sodass die Umlagerung in die quadratisch planare Anordnung möglich wird [15]. Solche deprotonierte Zwischenprodukte werden auch bei der Racemisierung von N-asymmetrischen Metallkomplexen von 5,7,7,12, 14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,11-dien vorgeschlagen [16].

Im weiteren zeigen Messungen mit N,N',N'', N'''-Tetramethylcyclam-14, für das eine Deprotonierung und somit auch eine Inversion am Stickstoff nicht möglich ist, dass die blaue Form das Endprodukt darstellt [14].

Aus diesen Daten darf man annehmen, dass die Komplexbildung von Tetraazacycloalkanen über ein trigonalbipyramidales Zwischenprodukt verläuft, für dessen Umlagerung in die quadratisch planare Endform Inversion am Stickstoff möglich sein muss. Meistens kann jedoch ein solches Zwischenprodukt nicht festgestellt werden, da die Weiterreaktion vor allem bei nicht stark substituierten Liganden sehr rasch ist.

1.2 Problemstellung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden sterische Einflüsse bei zyklischen Polyaminen bereits an einer Reihe von N-methylierten Cyclam-14 Verbindungen [14] und an tet a [12] beobachtet. Es soll in der vorliegenden Arbeit nun systematisch untersucht werden, wie die Anzahl und die Lage der Substituenten die Reaktivität makrozyklischer Liganden beeinflussen. Zu diesem Zweck wurden folgende 13-gliedrige Ringe synthetisiert und deren Komplexbildungskinetik mit verschiedenen Schwermetallionen studiert:



dtetramin $R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

ATH $R_2 = \text{CH}_3$ $R_1 = R_3 = R_4 = \text{H}$

ttetramin $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ $R_1 = R_4 = \text{H}$

htetramin $R_1 = R_4 = \text{CH}_3$ $R_2 = R_3 = \text{H}$

Da man erwarten durfte, dass der N-methylierte Ligand (htetramin) in Analogie zu N,N',N'',N'''-Tetramethylcyclam-14 Komplexe anderer Geometrie bildet, wurden neben der Kinetik der Komplexbildung auch die Strukturen der Komplexe spektroskopisch untersucht.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Synthesen

2.1.1 Allgemeines

Erst in den letzten Jahren erschienen eine grössere Anzahl Arbeiten über Synthesen cyclischer Tetraamine, die auf dem Templateffekt basieren. Normalerweise ist die Herstellung solcher Verbindungen sehr aufwendig und mit kleinen Ausbeuten verbunden. So verläuft zum Beispiel die von Stetter und Mayer [17] beschriebene Methode zur Herstellung von Tetraaza-cyclotetradecan über sieben Stufen mit einer Gesamtausbeute von 10%.

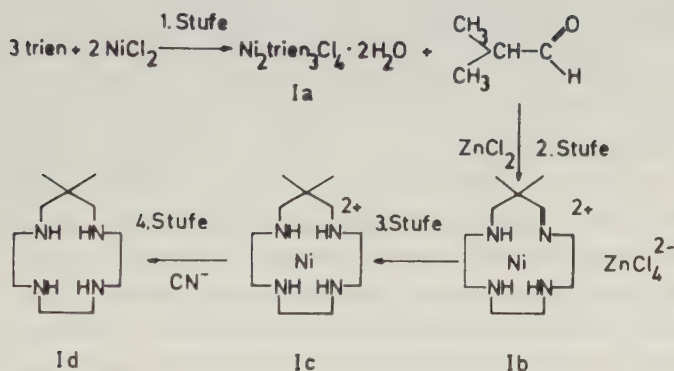
Die von Curtis [18] gemachte Beobachtung, dass zweiwertige Metallionen wie Ni^{2+} und Cu^{2+} die Kondensation von primären Aminen mit Carbonylverbindungen zu zyklischen Schiff'schen Basen begünstigen, gab den Anstoss zur Herstellung einer Reihe weiterer makrozyklischer Verbindungen [19-29]. Durch Ausnützung dieses sogenannten Templateffektes wird die Synthese zyklischer Polyamine wesentlich vereinfacht, da man die Iminbindung in guter Ausbeute reduzieren und das Metallion durch Reaktion mit CN^- entfernen kann.

In neuerer Zeit gelangen aber solche Kondensationen auch in Abwesenheit eines Metallions [30-32]. Durch Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen reagieren monoprotonierte Diamine mit einigen Carbonylverbindungen, wie Aceton, Mesityloxid [32] und Methylvinylketon [31] direkt zu zyklischen Schiff'schen Basen.

Für die Herstellung unserer Liganden benützen wir in allen Fällen in der Literatur bereits beschriebene Templatreaktionen zwischen Triäthylentetramin und verschiedenen Carbonylverbindungen [25,28].

2.1.2 Synthese von 12,12-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclo-tridecan (dtetramin)

Reaktionsschema:



Vorschrift:

1. Stufe Ni₂trien₃Cl₄ · 2H₂O wurde nach der Methode von Jonassen und Douglas hergestellt [33]. Dabei tropft man unter ständigem Rühren zu 29,2g (0,2 Mol) Triäthylentetramin (techn. Fluka) in 100ml Wasser eine Lösung von 23,7g NiCl₂ · 6H₂O (0,1 Mol) (BDH) in 50ml Wasser.

Nach weiterem einstündigem Rühren wird die purpurfarbene Lösung am Rotationsverdampfer fast zur Trockene eingengt. Man fügt 100ml Methanol und 50ml Aether hinzu, kratzt mit einem Glasstab bis zur ersten Kristallbildung und lässt die Lösung über Nacht stehen. Das feinkristalline, violette Produkt wird abfiltriert, zuerst mit 50ml Methanol, dann mit 50ml Aether gewaschen und während 4 Stunden bei 65°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 32g (89%).

2. Stufe Die Templatreaktion erfolgte im wesentlichen nach der Literaturvorschrift von Curtis und Reader [28]. 10g (0,014 Mol) fein gepulvertes, über Nacht bei 100°C getrocknetes $\text{Ni}_2\text{trien}_3\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden mit 5g wasserfreiem Zinkchlorid (0,037 Mol) gelöst in 30ml absolutem Methanol und 10ml (0,14 Mol) frisch destilliertem Isobutyraldehyd (purum Fluka) in ein Bombenrohr aus Pyrexglas eingefüllt. Dieses wird zugeschmolzen und während 5 Tagen auf 160°C erhitzt. Das beim Abkühlen ausgeschiedene orange Produkt wird abfiltriert und mit 10ml eines Gemisches von Aethanol/Methanol (im Verhältnis 8:2) gewaschen. Nach Umkristallisation aus mit einigen Tropfen Eisessig leicht angesäuertem Wasser/Aethanol Gemisch erhält man 8g (65% d. Theorie) des Tetrachlorozinkats (Ib).

3. Stufe Für die Reduktion wird das Tetrachlorozinkat mit NaHCO_3 hydrolysiert, und das so erhaltene Chlorid entweder nach Variante a) mit NaBH_4 [28] oder nach Variante b) katalytisch reduziert.

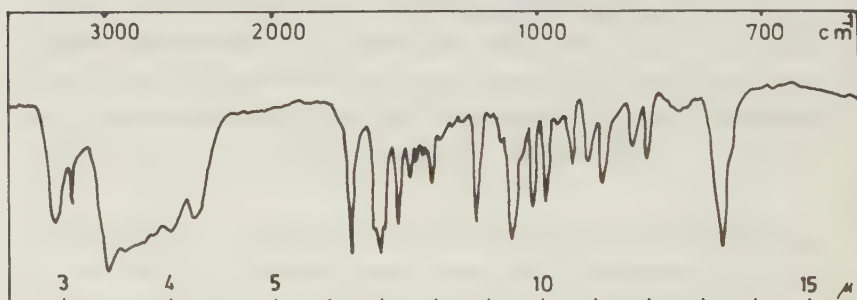
Variante a) Zu 7g der Substanz Ib (0,015 Mol), in 200ml Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, gibt man festes Natriumbicarbonat hinzu, bis die Lösung leicht alkalisch reagiert (ca. 3g). Das dabei ausgefallene Zinkcarbonat wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Zum Filtrat, das in einem Sulfierkolben auf 60°C erwärmt wird, gibt man unter ständigem Rühren portionenweise 0,85g (0,12 Mol) NaBH_4 (Merck). Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung noch während einer Stunde bei 60°C gerührt, anschliessend kurz zum Sieden erhitzt und filtriert. Das stark basische Filtrat wird mit Essigsäure auf pH 7 gebracht und am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Zugabe einer gesättigten Natriumperchloratlösung und Abkühlen kristallisiert das Produkt Ic in gelben Nadeln aus. Ausbeute: 6g (86%).

Variante b) Zu einer Chloridlösung des Iminkomplexes, die wie nach Variante a) hergestellt wurde, gibt man 50mg PtO_2 Katalysator (Fluka) und hydriert während 3 Tagen in einem Autoklaven bei einem Druck von 50atm. Nach Filtration wird die Lösung eingeengt und durch Zugabe von gesättigter NaClO_4 -Lösung zur Kristallisation gebracht. Die Ausbeute beträgt hier ebenfalls ca 90%.

4. Stufe Zu 6g des Komplexes Ic (0,013 Mol) in 150ml Wasser werden 5g KCN (0,076 Mol) in 50ml H_2O zugegeben. Dabei verschwindet die zunächst während der Zugabe erscheinende rote Farbe, und es bildet sich der blassgelbe $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -Komplex.

Man gibt nun 150ml Chloroform hinzu und schüttelt das Gemisch während einigen Stunden. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase mit weiteren 5 Portionen à 50ml CHCl_3 im Scheidetrichter extrahiert. Die gesammelten Fraktionenengt man nach Trocknen über Kaliumcarbonat ein. Der ölige Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu einem weissen Produkt. (2,4g 90%). Dieses wird zur Reinigung in 5ml Methanol gelöst und durch Zugabe von HCl-gesättigten Aethanol in das Hydrochlorid übergeführt. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Aethanol/Wasser erhält man laut Analyse und titrimetrischer Bestimmung das Trihydrochlorid des Liganden.

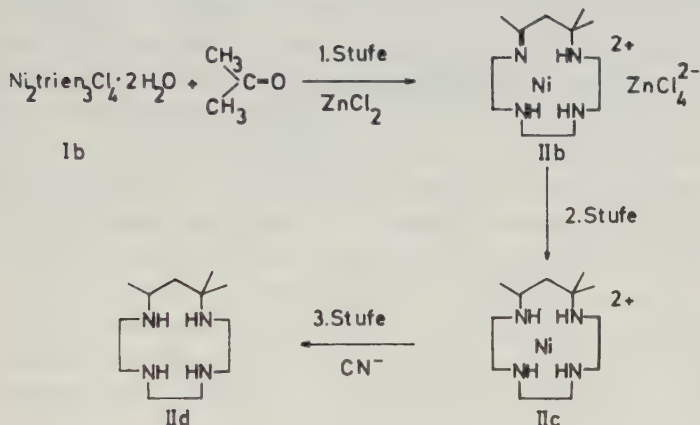
Analyse: berechnet C 40,81% H 9,03% N 17,31% Cl 32,85%
gefunden C 40,81% H 9,01% N 17,47% Cl 32,96%



IR-Spektrum von 12,12-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan-trihydrochlorid (dtetramin · 3HCl) gepresst in KBr .

2.1.3 Synthese von 11,11,13-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (ttetramin)

Reaktionsschema:



Vorschrift:

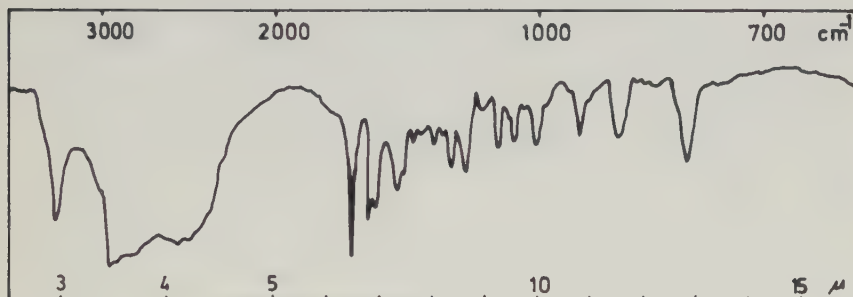
1. Stufe Die Reaktion des Nickel(II)-trien Komplexes mit Aceton erfolgte nach Literaturvorschrift [28] und wird genau gleich wie unter 2.1.2 beschrieben durchgeführt, wobei man den Isobutyraldehyd durch 15ml (0,25 Mol) wasserfreies Aceton ersetzt. Nach Umkristallisation aus Wasser/Aethanol erhält man 8g (41%) des gelben Produktes IIb.

2. Stufe Das Produkt IIb kann weder durch NaBH_4 , was auch von Curtis und Reader [28] beobachtet wurde, noch katalytisch über PtO_2 reduziert werden.

Erfolgreich verläuft die Reaktion jedoch mit Ni-Al Legierung in alkalischer Lösung analog einer Vorschrift von Curtis [24]. Zu 6g Ni-Komplex IIb, in 200ml Wasser gelöst, die auf dem Wasserbad erwärmt werden, fügt man festes Natriumbicarbonat hinzu, bis die Lösung leicht alkalisch reagiert, filtriert das entstandene ZnCO_3 ab und gibt das Filtrat in einen Sulfierkolben. Unter ständigem Rühren erhitzt man auf 60°C und versetzt die Lösung abwechselungsweise in kleinen Portionen mit 1,6g festem NaOH und 2,4g Ni-Al Legierung (50% Ni, 50% Al, Merck), so dass immer ein kleiner Alkaliüberschuss vorliegt. Anschliessend wird noch 15 Minuten weitergerührt, einige Spatelspitzen Hyflow Supercel (Fa Schneider, Winterthur) zugegeben, die Lösung mit konzentrierter HCl auf pH 8-9 gebracht und das ausgefällte Aluminiumhydroxid abfiltriert. Hierauf stellt man das gelbe Filtrat durch vorsichtiges Zutropfen von 60% Perchlorsäure auf pH 4-5, gibt 15ml gesättigte NaClO_4 -Lösung hinzu und engt am Rotationsverdampfer ein. Durch Abkühlen und Kratzen mit einem Glasstab erreicht man die Kristallisation des gelben Produktes, das abfiltriert und aus wenig heissem Wasser umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 5,4g (93%).

3. Stufe Die Isolierung des Liganden geschieht analog der Vorschrift 2.1.2. Nach Extraktion mit Chloroform erhält man das freie Amin ebenfalls in 90% Ausbeute. Es wird durch Zugabe von Aethanol/HCl in das Hydrochlorid übergeführt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aethanol/Wasser gereinigt, wobei man in diesem Fall das Tetrahydrochlorid erhält.

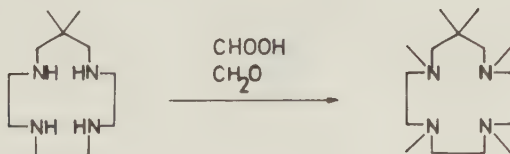
Analyse: berechnet: C 38,51% H 8,62% N 14,97% Cl 37,89%
 gefunden: C 38,62% H 8,61% N 15,02% Cl 37,74%



IR-Spektrum von 11,11,13-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclo-tridecantetrahydrochlorid (ttetramin·4HCl) gepresst in KBr .

2.1.4 Synthese von 1,4,7,10,12,12-Hexamethyl-1,4,7,10-tetra-azacyclotridecan (htetramin)

Reaktionsschema:

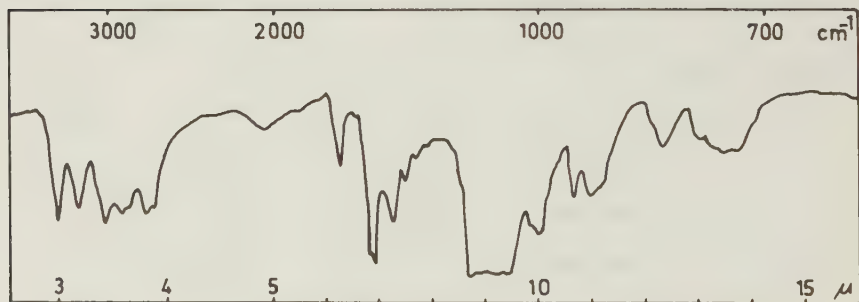


Vorschrift:

Die N-Methylierung wurde nach der Standardvorschrift mit Formaldehyd und Ameisensäure durchgeführt [34] .

1,8g 12,12-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (0,0084 Mol) werden unter Kühlung mit 10ml 90% Ameisensäure und 4ml 35% Formaldehydlösung versetzt und auf dem Wasserbad schwach erwärmt, bis die starke CO_2 Entwicklung aufhört. Danach wird das Gemisch noch während 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 5ml 60% HClO_4 destilliert man den Ueberschuss an Ameisensäure und an Formaldehyd durch starkes Einengen am Rotationsverdampfer ab. Nach Zufügen von Aethanol kristallisiert das methylierte Produkt als Trihydroperchlorat beim Abkühlen aus. Es wird einige Male aus Methanol/Wasser umkristallisiert. (Ausbeute 1,7g 35%)

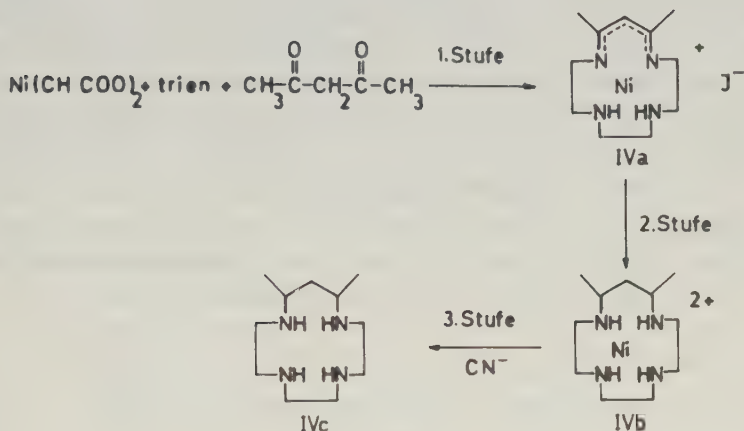
Analyse: berechnet: C 31,51% H 6,52% N 9,80%
gefunden: C 31,80% H 6,49% N 9,86%



IR-Spektrum von 1,4,7,10,12,12-Hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecantrihydroperchlorat ($\text{htetramin} \cdot 3\text{HClO}_4$) gepresst in KBr .

2.1.5 Synthese von 11,13-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclo- tridecan (ATH)

Reaktionsschema:



Vorschrift:

1. Stufe Der Nickel-Komplex der negativ geladenen Schiff'schen Base wurde nach [25] durch Kondensation von Acetylaceton mit Triäthylentetramin hergestellt.

Man löst 25g (0,1 Mol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (BDH) in 300ml Wasser, gibt 15g (0,1 Mol) Triäthylentetramin (techn. Fluka) hinzu und stellt die Lösung mit Eisessig auf pH 5 (ca. 8ml). Nach Zugabe von 20g (0,4 Mol) Acetylaceton (purum Fluka) wird das Gemisch während 10 Stunden am Rückfluss gekocht, heiss filtriert und zu 100ml gesättigter Natriumjodidlösung gegeben. Anschliessend tropft man unter Rühren langsam 6N NaOH hinzu, bis ein pH-Wert von 8-9 erreicht ist. Das dabei kristallisierende rote Produkt wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 13g (28%).

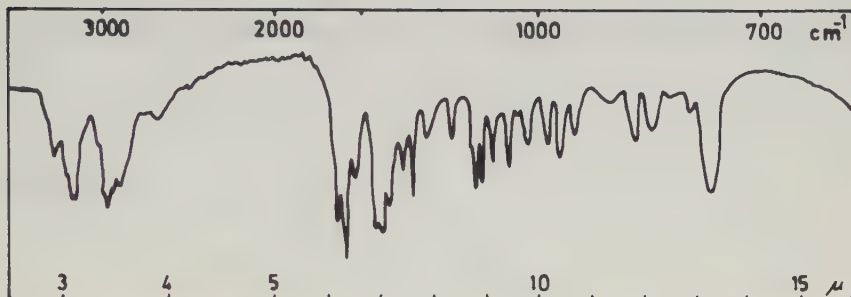
2. Stufe Die Reduktion der Iminbindungen gelingt in schwach saurer Lösung, unter hohem Druck und durch Zugabe von relativ viel Katalysator.

8g des Iminkomplexes IVa (0,02 Mol) werden in 200ml Wasser gelöst und durch Zugabe von conc. HCl auf pH 4 gebracht. Dadurch hebt man die Delokalisation der zwei Iminbindungen auf, da der Komplex in seine konjugierte Säure überführt wird ($K_a = 10^{-6}$ [35]). Nach Zugabe von 500mg PtO_2 (Merck) hydriert man die Lösung während 5 Tagen bei $40^\circ C$ unter einem Druck von 180 atm. Nach Filtration des Katalysators, Einengen am Rotationsverdampfer und Zugabe von gesättigter $NaClO_4$ -Lösung kristallisieren 9,1g (95%) des Produktes. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man die reine gelbe Verbindung 1Vb .

Analyse: berechnet: C 27,99% H 5,55% N 11,87%
gefunden: C 27,95% H 5,39% N 11,67%

3. Stufe Die Isolierung des Liganden geschieht ebenfalls analog der Vorschrift 2.1.2. Man erhält das Amin nach Extraktion mit Chloroform in 90% Ausbeute. Es wird aus Aether umkristallisiert und am Hochvakuum getrocknet.

Analyse: berechnet: C 61,63% H 12,23% N 26,14%
gefunden: C 61,61% H 12,43% N 26,28%



IR-Spektrum von 11,13-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (ATH) gepresst in KBr .

2.2 Messtechnischer Teil

KCl, $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (alle p.a. Merck), NaOH, HCl (Titrisol) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Liganden wurden in der hergestellten analysenreinen Form eingewogen. Das bidestillierte Wasser wurde durch Kochen und Abkühlen unter N_2 -Spülung von CO_2 und O_2 befreit.

2.2.1 Titrationskurven und pK_H -Werte der Liganden

2ml $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Ligandlösung und 2ml 1M KCl Lösung wurden in ein 5ml Messgefäß gegeben und an einem Potentiograph (Metrohm E436), ausgerüstet mit einer Mikroglaselektrode, durch Zugabe von 0,2N NaOH bzw. 0,2N HCl (Titrisol) unter Stickstoffspülung bei 25°C titriert. Aus den automatisch aufgezeichneten Titrationskurven (Fig. 4 u. 5) wurden jeweils 30-40 Punkte entnommen, um die pK_H -Werte mit Hilfe des Computerprogrammes VARIAT [36] zu ermitteln.

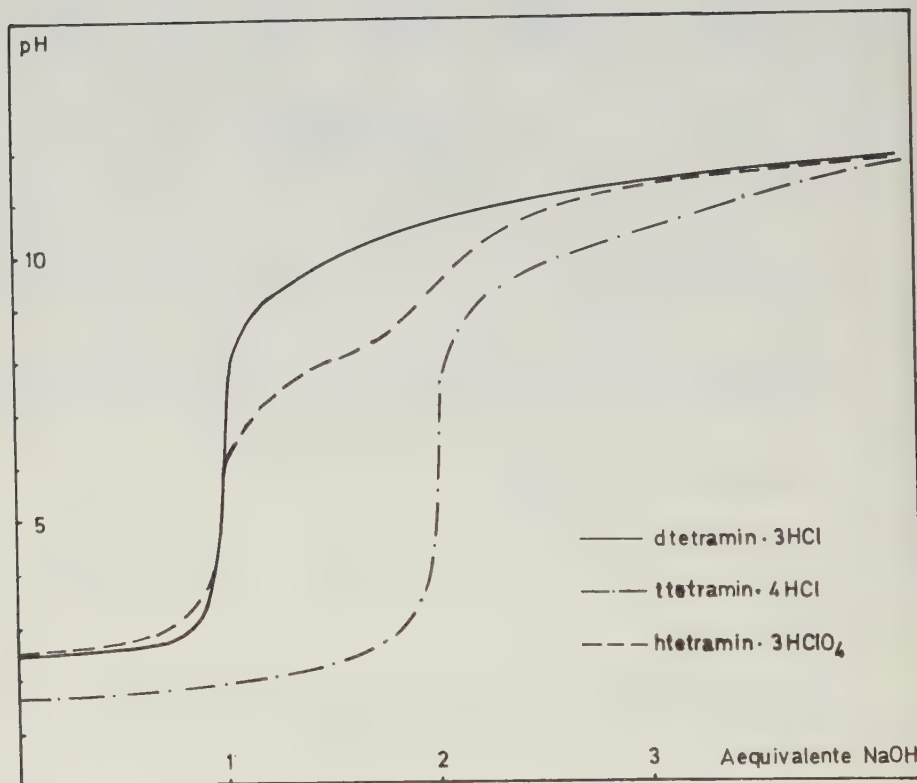


Fig. 4 Titrationskurven von dtetramin·3HCl, ttetramin·4HCl, htetramin·3HClO₄ mit NaOH (25°C, I= 0,5)

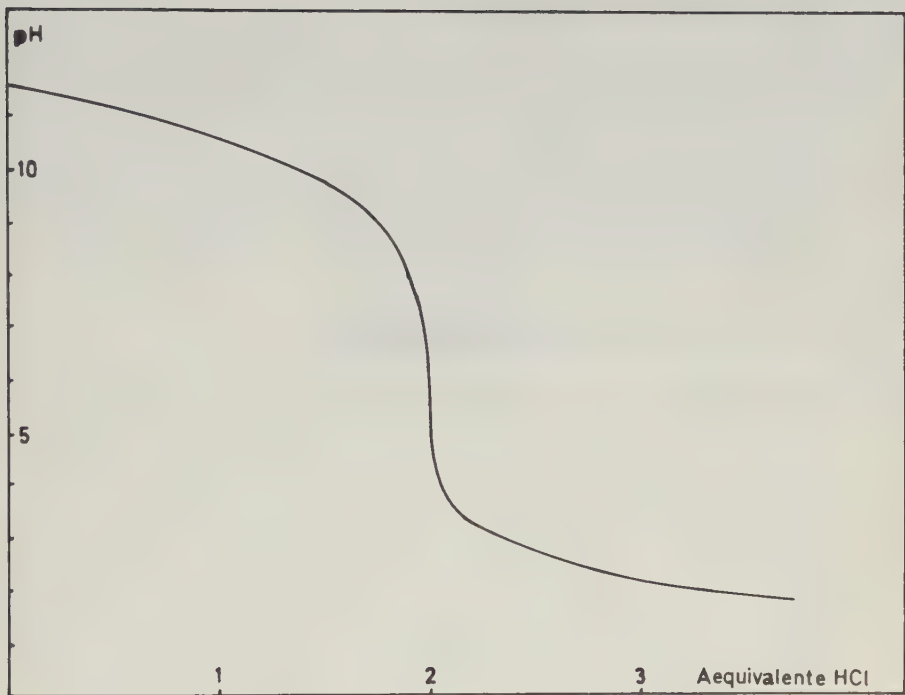


Fig. 5 Titrationskurve von ATH mit HCl (25°C , $I = 0,5$)

2.2.2 Absorptionsspektren

Die Spektren der Ni^{2+} und Cu^{2+} Komplexe wurden an einem Cary Spektrophotometer Modell 14 in thermostatisierten 2 cm Küvetten bei 25°C aufgenommen.

Zum Ausmessen der Co^{2+} -Spektren verwenden wir eine 1 cm Tunberg-Küvette mit Seitengefäß, die das Arbeiten unter Stickstoff ermöglicht.

2.2.2.1 Spektren der Ni^{2+} -Komplexe

Die Komplexlösung mit der Endkonzentration $4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ und $I = 0,5$ wurden an einem pH-Stat (kombiniertes Gerät der Firma Metrohm AG, Herisau, bestehend aus einem pH-Meter E373 und Dosimat E364) bei pH 7,5 und 60°C hergestellt. Dabei gibt man 10^{-4} Mol Ligand in 5ml Wasser zusammen mit 12,5ml 1M Kaliumchloridlösung und 1ml 0,1M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10^{-4} Mol) in ein Titriergefäß und tropft langsam zuerst 0,1N dann $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ NaOH (Titrisol) hinzu, so dass der pH-Wert ständig ca. 7,5 beträgt. Nach Beendigung der Komplexbildung wird das Volumen durch Zugabe von Wasser auf 25ml ergänzt und das Spektrum der Lösung aufgenommen (Fig. 6).

Um den Ni(II) -htetramin Komplex im infraroten Wellenlängenbereich zu untersuchen, wurden 15ml $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Komplexlösung zur Trockene eingedampft, in 2ml D_2O gelöst.

Die pH-Abhängigkeit des Ni(II) -htetramin Komplexes wurde zwischen pH 2,7 und 11,0 spektrophotometrisch untersucht und ist in Fig. 7 dargestellt.

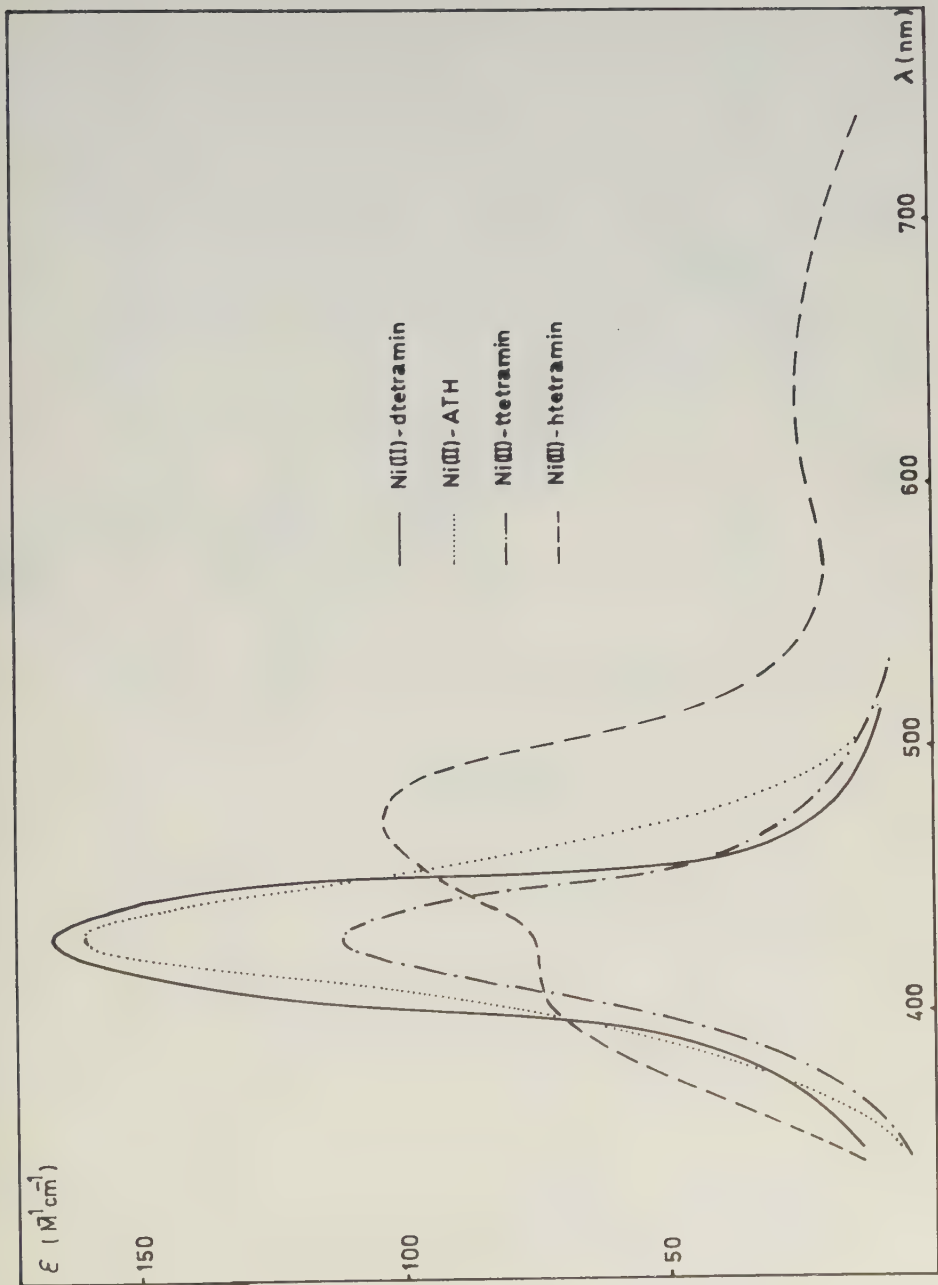


Fig. 6 Spektren der Ni^{2+} -Komplexe (pH 7,5, 25°C , $I = 0,5$)

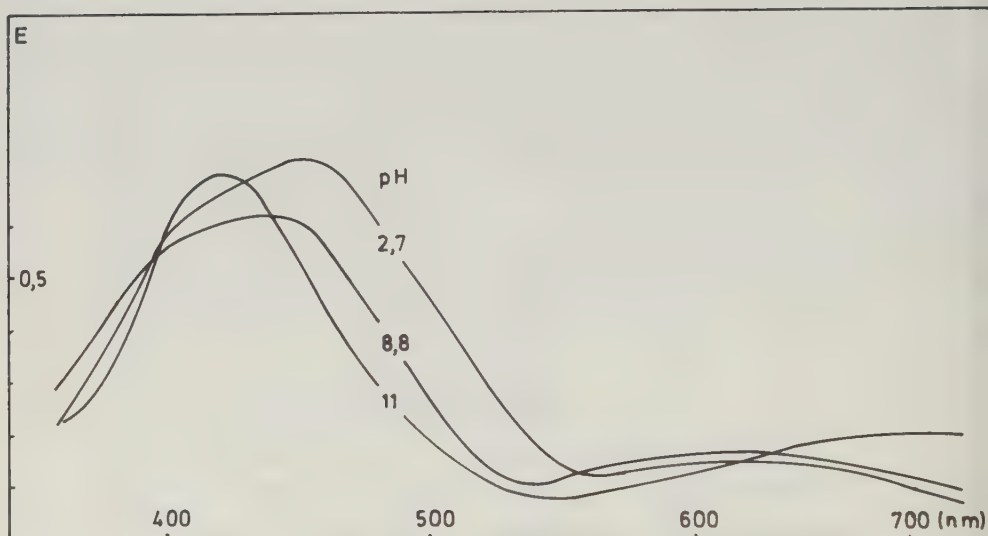


Fig. 7 pH-Abhängigkeit des Spektrums von Ni(II)-htetramin
(25°C, I = 0,5)

2.2.2.2 Spektren der Cu²⁺-Komplexe

Die Komplexe wurden wie unter 2.2.2.1 beschrieben in einer Konzentration von 10^{-3} M bei pH 3,8 hergestellt. Nach erfolgreicher Komplexbildung wurde im Falle von Cu(II)-ttetramin und Cu(II)-ATH der pH-Wert auf 5,8 erhöht, die Lösung während mehreren Stunden auf 85°C erwärmt und die Bildung des Endproduktes spektrophotometrisch verfolgt (Fig. 8). Die Spektren der Endprodukte sind in Fig. 9 dargestellt.

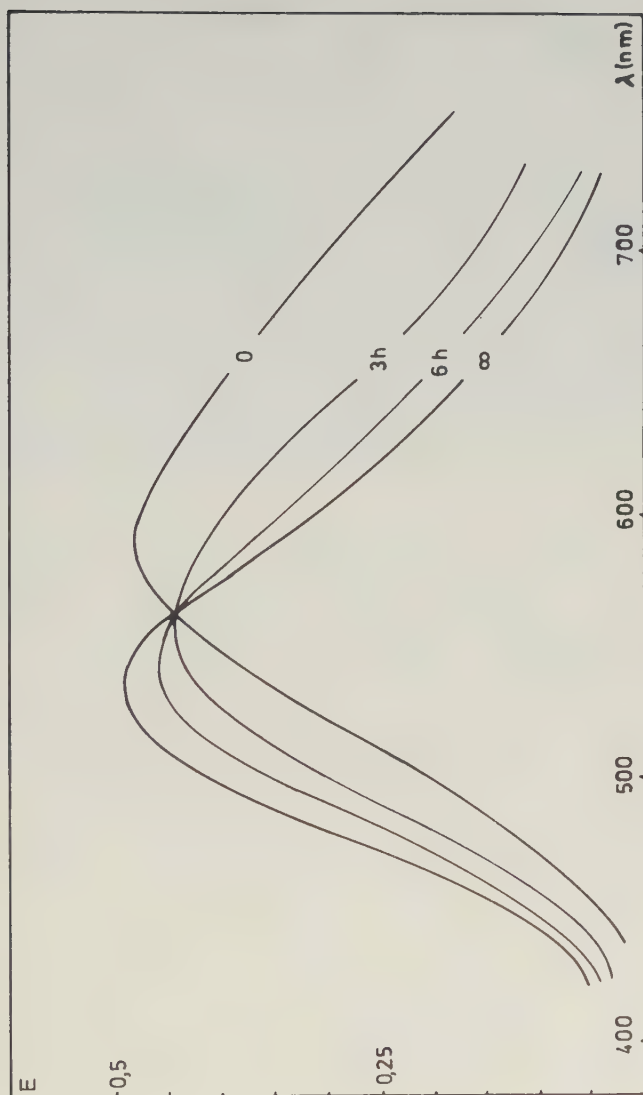


Fig. 8 Umlagerung des blauen Zwischenproduktes zum violetten Endprodukt bei der Komplexbildung von Cu^{2+} mit ATH (pH 5,8, 85°C)

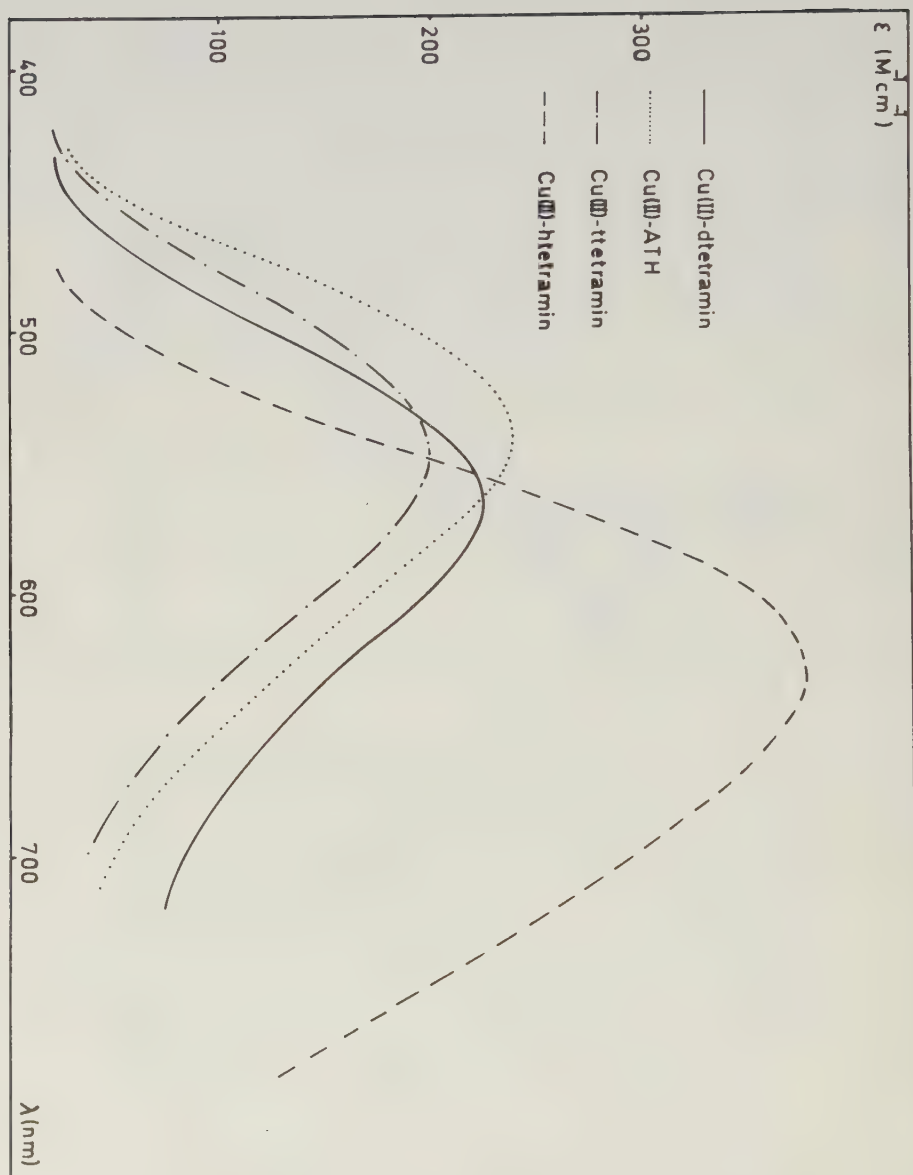


Fig. 9 Spektren der Endprodukte der Reaktion von Cu^{2+} mit dtetramin und htetramin (pH 3,8, 25°C , $I = 0,5$) und ATH und ttetramin (pH 5,8, 25°C , $I = 0,5$)

2.2.2.3 Spektren der Co^{2+} -Komplexe

Der sauerstoffempfindliche Co(II) -dtetramin Komplex wurde in einer 1 cm Tunberg Küvette hergestellt. Dabei gibt man $2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol Ligand zusammen mit 2ml 0,2M 2,4,6-Kollidin in das Hauptgefäß und spült während ca. 1 Stunde mit Stickstoff. Anschliessend pipettiert man 0,5ml $5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das ebenfalls gut mit Stickstoff gespült wurde, in das Seitengefäß, leitet nochmals während ca. 15 Minuten N_2 hindurch und gibt die Lösungen zusammen. Das Gemisch wird kurz erwärmt und nach dem Abkühlen sofort spektroskopisch untersucht (Fig. 10).

Der sauerstoffunempfindliche Co(II) -tetramin Komplex, dessen Spektrum eine pH-Abhängigkeit zeigt, wurde in einer 2 cm Küvette hergestellt. Man gibt $5 \cdot 10^{-5}$ Mol Ligand, 2ml 1M KCl, 1ml $5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 1ml Wasser in die Küvette und hält den pH-Wert durch Zugabe von 0,5N NaOH ständig auf ca. 7,5. Nach Beendigung der Komplexbildung wurden bei verschiedenen pH-Werten Spektren aufgenommen (Fig.11).

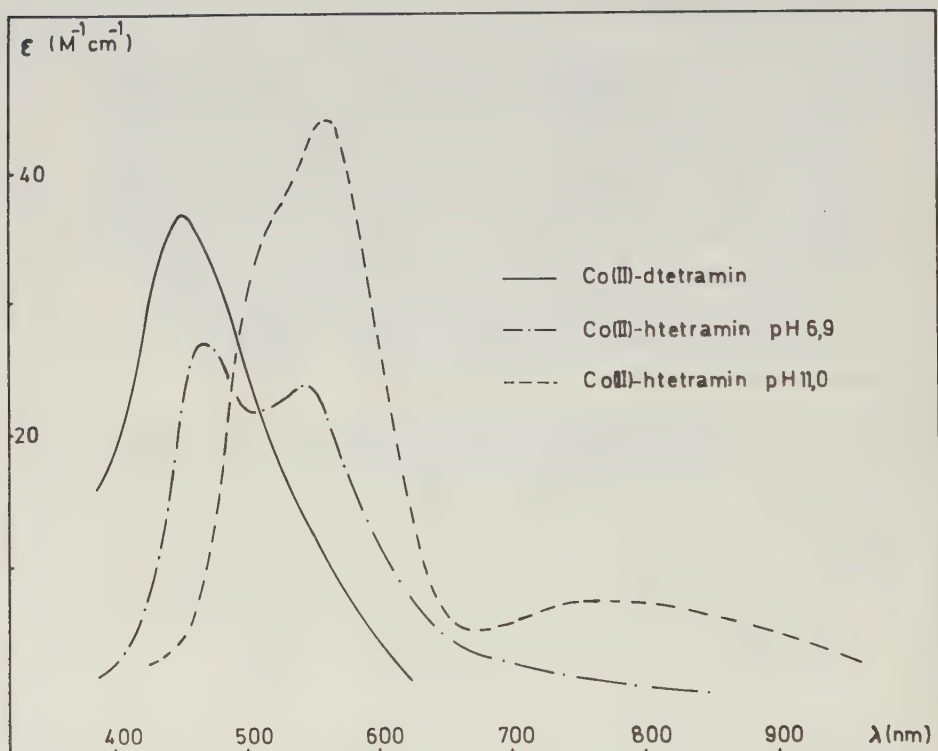


Fig. 10 Spektren der Co^{2+} -Komplexe mit dtetramin und ttetramin bei pH 6,9 und 11,0

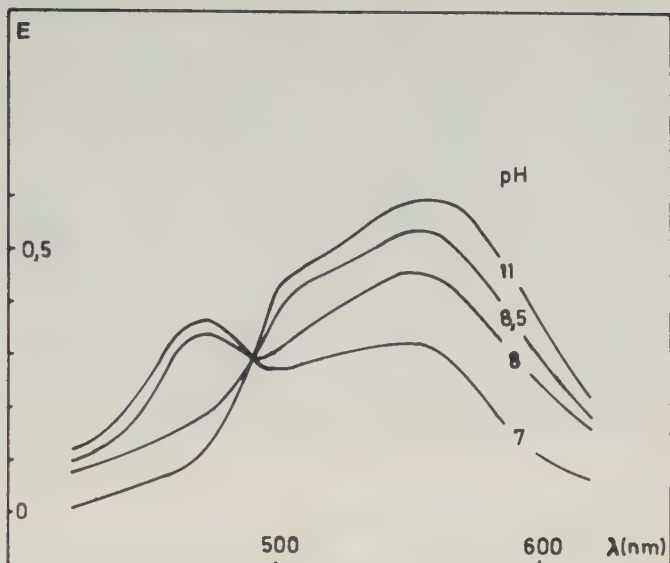


Fig. 11 pH-Abhängigkeit des Spektrums von Co(II)-htetramin
(25°C, I = 0,5)

2.2.3 Kinetik der Komplexbildung

Die Geschwindigkeiten der Komplexbildungsreaktionen wurden an einem pH-Stat der Firma Metrohm AG (s.2.2.2.1) untersucht.

Das Messprinzip beruht darauf, dass die bei der Reaktion des protonierten Liganden freigesetzten Protonen durch Zugabe von NaOH-Lösung so neutralisiert werden, dass der pH-Wert konstant bleibt. Ueberträgt man diesen NaOH-Verbrauch auf einen Papierstreifen, der sich mit bekannter Vorschubgeschwindigkeit bewegt, so kann man aus den so erhaltenen Konzentration-Zeit Kurven die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

Durch Variation der Konzentrationen, der Temperatur und des pH-Wertes kann schliesslich das Geschwindigkeitsgesetz für die betreffende Reaktion gefunden werden.

Der gewünschte Anfangs-pH-Wert wurde durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter NaOH bzw. HCl eingestellt. Danach pipettierte man die Lösung des Metallions hinzu und hielt den pH-Wert mit $2,5 \cdot 10^{-2}$ N NaOH (Titrisol) konstant. Die so erhaltenen Kurven wurden mit Hilfe eines Tischcomputers (Olivetti Programm) entweder als Reaktionen pseudo erster (bei grossem Metallüberschuss) oder zweiter Ordnung ausgewertet.

2.2.3.1 Kinetik der Ni^{2+} -Komplexe

Die Messlösungen setzten sich jeweils zusammen aus 25ml 1M KCl, 5ml $2 \cdot 10^{-3}$ M Ligand, 0,5 - 4ml $2,5 \cdot 10^{-1}$ M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und soviel Wasser, dass das Gesamtvolumen 50ml betrug.

In einer ersten Serie von Messungen untersuchten wir die Abhängigkeit der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert in einem Bereich von pH 6-8, wobei die Geschwindigkeit der Komplexbildung durch einen verschieden grossen Ueberschuss an Ni^{2+} reguliert wurde (Fig. 12 - 15). In einigen zusätzlichen Versuchen variierten wir ebenfalls die Ligandkonzentration, um zu kontrollieren ob die Reaktion bimolekular verläuft. Die Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung wurde bei pH 7 gemessen.

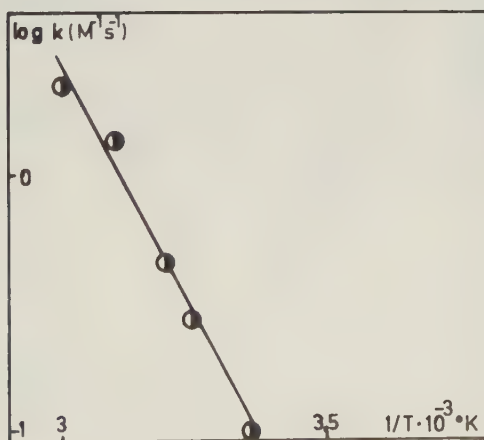
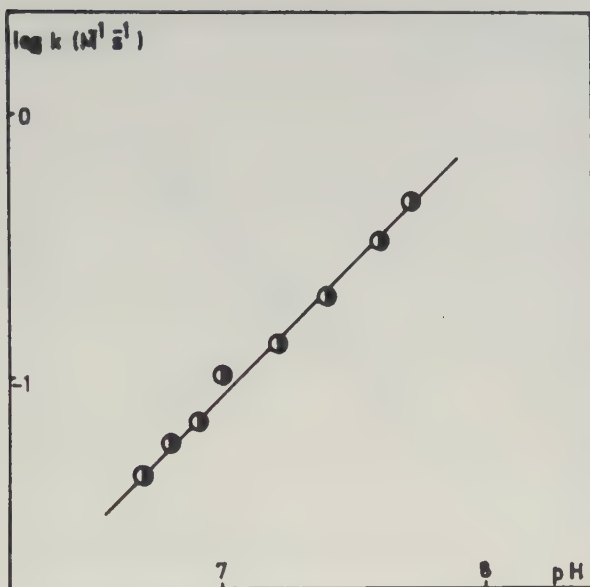


Fig. 12 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit (pH 7) der Komplexbildung von Ni^{2+} mit dtetramin ($I = 0,5$)

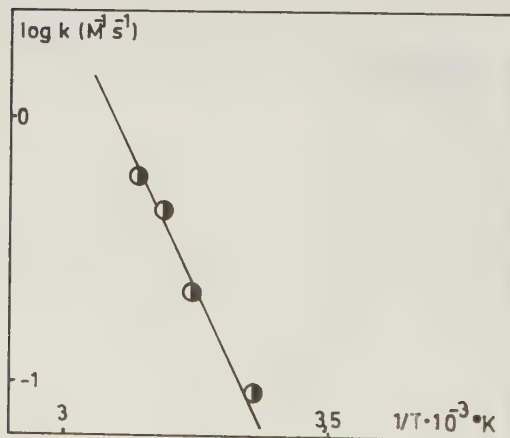
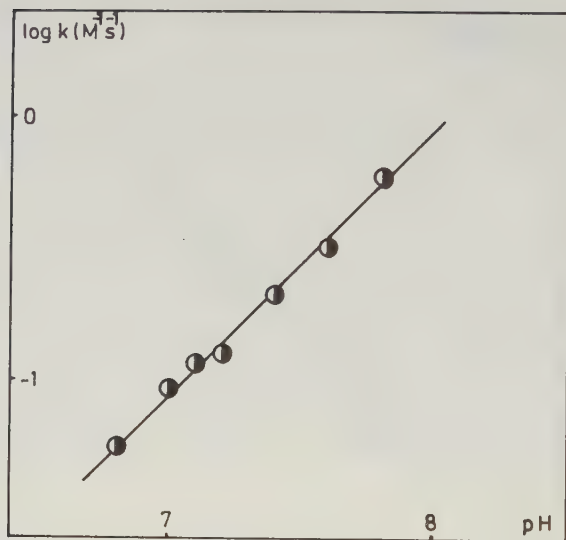


Fig. 13 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit ($\text{pH } 7$) der Komplexbildung von Ni^{2+} mit ATH ($I = 0,5$)

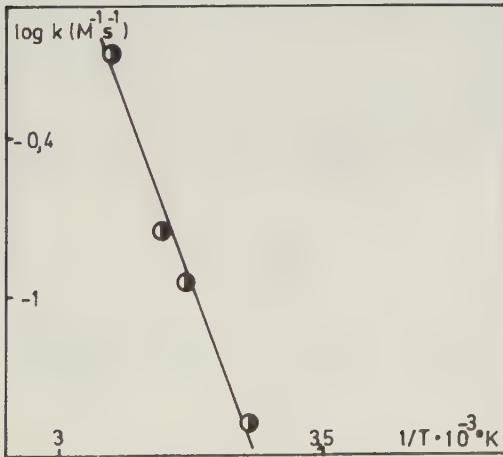
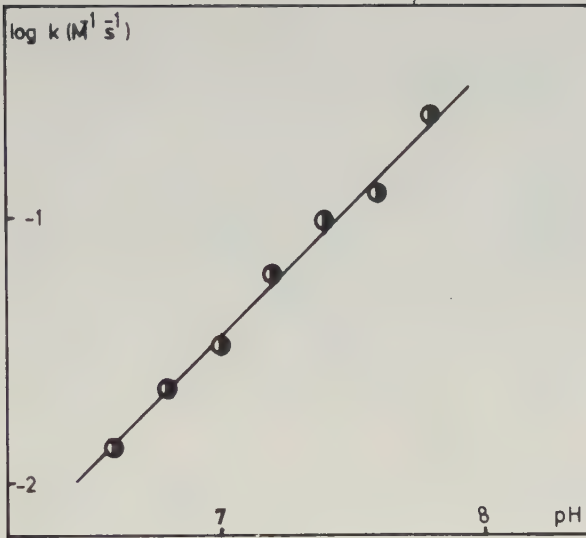


Fig. 14 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit ($\text{pH } 7$) der Komplexbildung von Ni^{2+} mit tetraamin ($I = 0,5$)

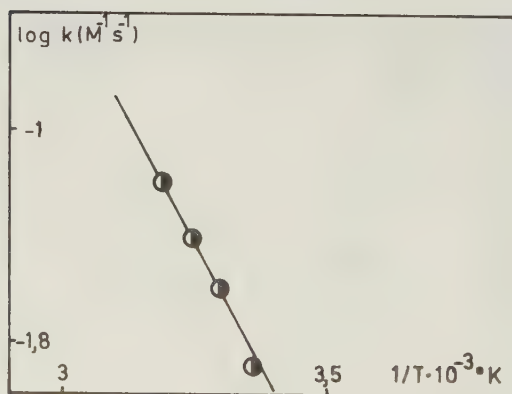
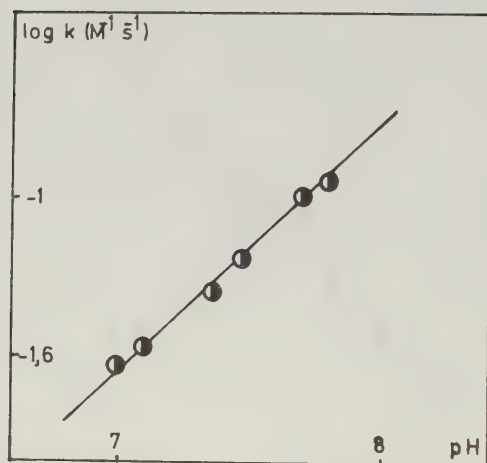


Fig. 15 pH-Abhängigkeit (40°C) und Temperaturabhängigkeit ($\text{pH } 7,5$) der Komplexbildung von Ni^{2+} mit tetraamin

2.2.3.2 Kinetik der Cu^{2+} -Komplexe

Die Messlösungen setzen sich zusammen aus 25ml 1M KCl, 5ml $2 \cdot 10^{-3}$ M Ligand, 0,25-2ml $5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und soviel Wasser, dass das Endvolumen 50ml betrug. Die Geschwindigkeit der Komplexbildung wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes im Bereich von pH 3-4,5 der Konzentrationen der Reaktionspartner sowie der Temperatur bestimmt (Fig. 16 - 19).

2.2.3.3 Kinetik der Co^{2+} -Komplexe

Die Messlösungen setzen sich zusammen aus 25ml 1M KCl, 5ml $2 \cdot 10^{-3}$ M Ligand, 0,25-2ml $5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und soviel Wasser, dass das Endvolumen 50ml betrug. Als Liganden wurden nur dtetramin und htetramin untersucht. Die pH-Abhängigkeit wurde im Bereich von pH 6,5-8,5 gemessen (Fig. 20-21). Dabei zeigten einige Messungen unter O_2 , dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Sauerstoffkonzentration nicht beeinflusst wird, obschon das Endprodukt bei dtetramin ein Sauerstoffaddukt ist. Schliesslich wurde noch die Temperaturabhängigkeit bei pH 7 bestimmt.

2.2.3.4 Kinetik der Zn^{2+} -Komplexe

Hier wurden wiederum nur die Liganden dtetramin und htetramin in einem pH-Bereich von pH 4-6,5 untersucht (Fig. 22 - 23). Die Messlösungen setzten sich zusammen aus 25ml 1M KCl, 5ml $2 \cdot 10^{-3}$ M Ligand, 0,25-3ml $5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und soviel Wasser, dass das Endvolumen 50ml betrug. Die Temperaturabhängigkeit wurde bei pH 4,5 bestimmt.

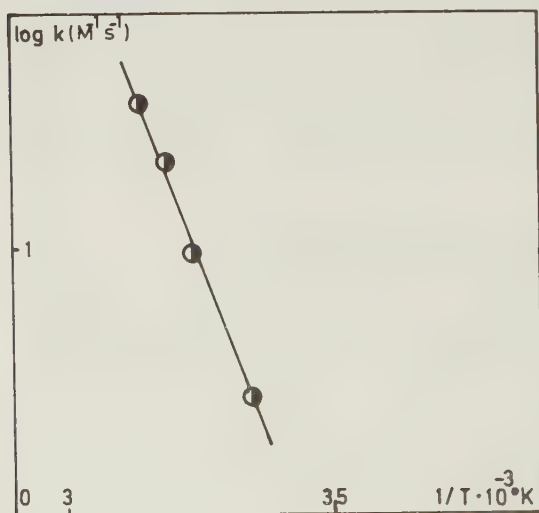
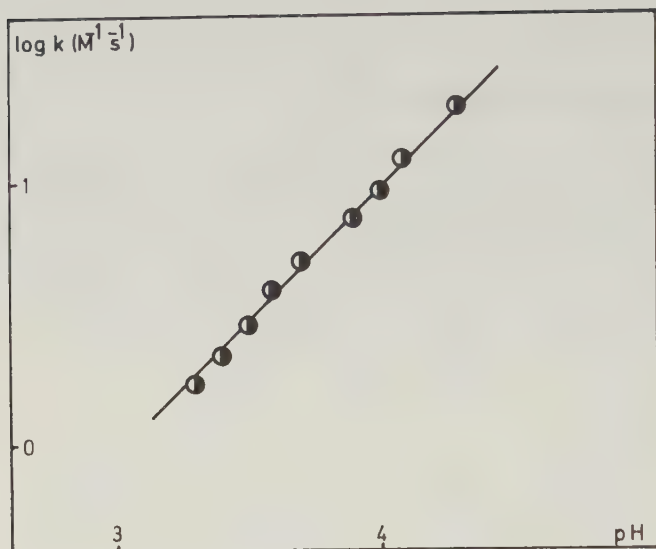


Fig. 16 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit ($\text{pH } 3,5$) der Komplexbildung von Cu^{2+} mit dtetramin ($I = 0,5$)

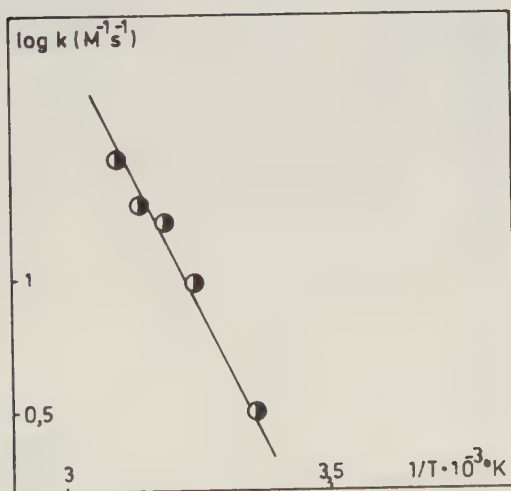
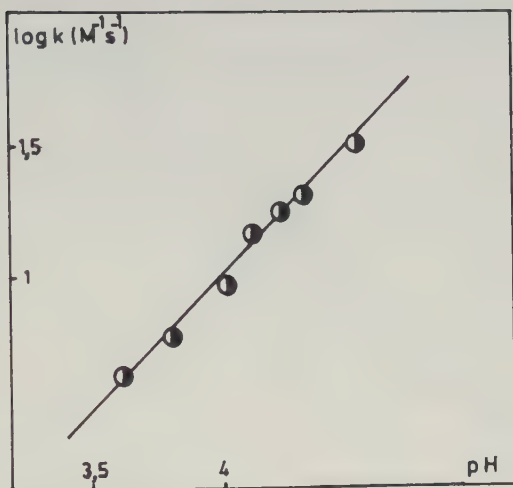


Fig. 17 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit (pH 3,5) der Komplexbildung von Cu^{2+} mit ATH ($I = 0,5$)

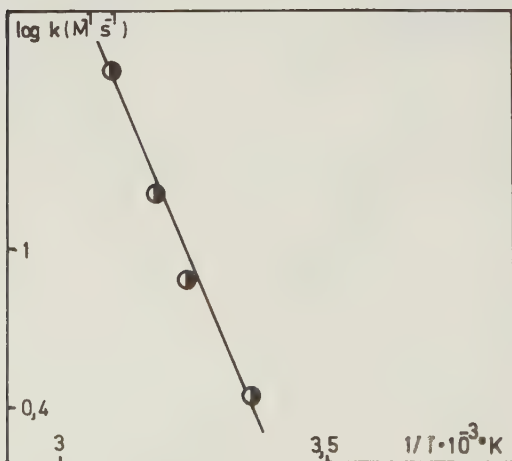
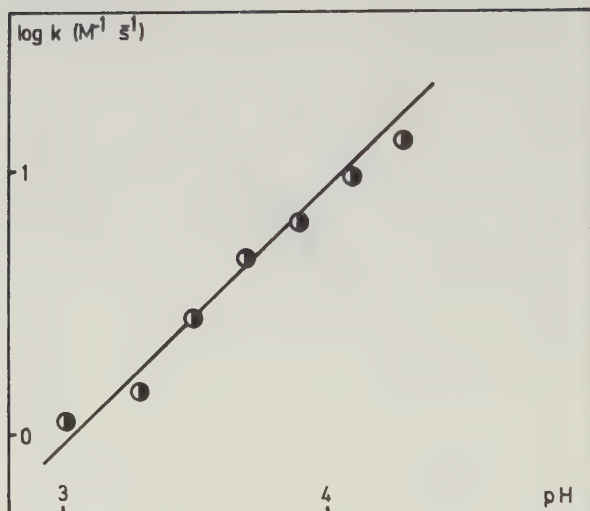


Fig. 18 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit (pH 3,5) der Komplexbildung von Cu²⁺ mit tetramin (I = 0,5)

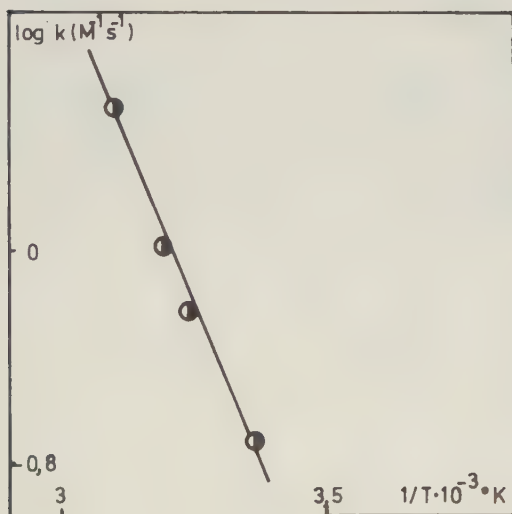
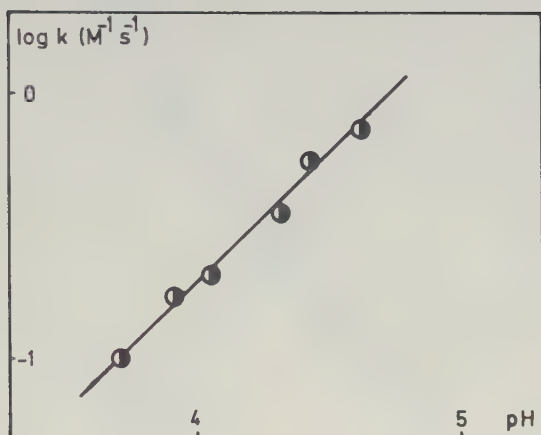


Fig. 19 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit ($\text{pH } 4.0$) der Komplexbildung von Cu^{2+} mit tetraamin ($I = 0.5$)

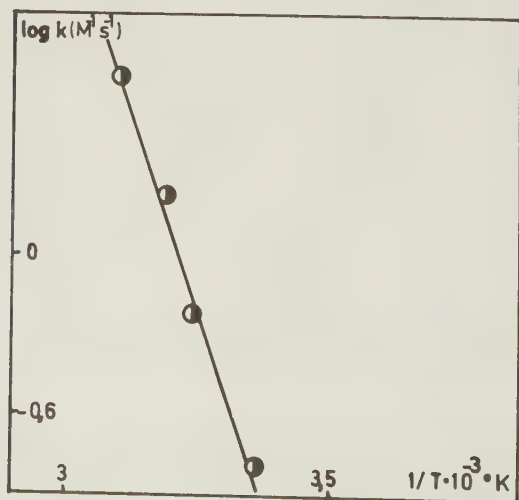
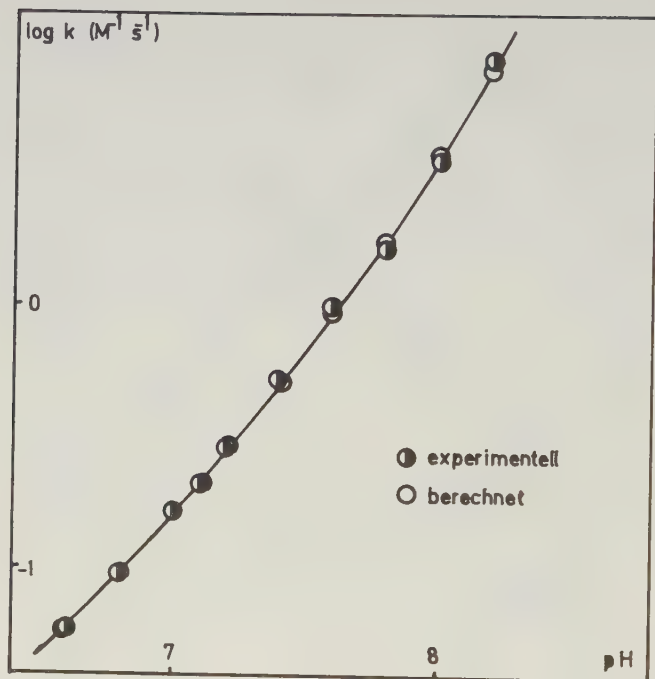


Fig. 20 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit (pH 7) der Komplexbildung von Co^{2+} mit tetramin ($I = 0,5$). Berechnete Punkte mit den Konstanten in Tab.7

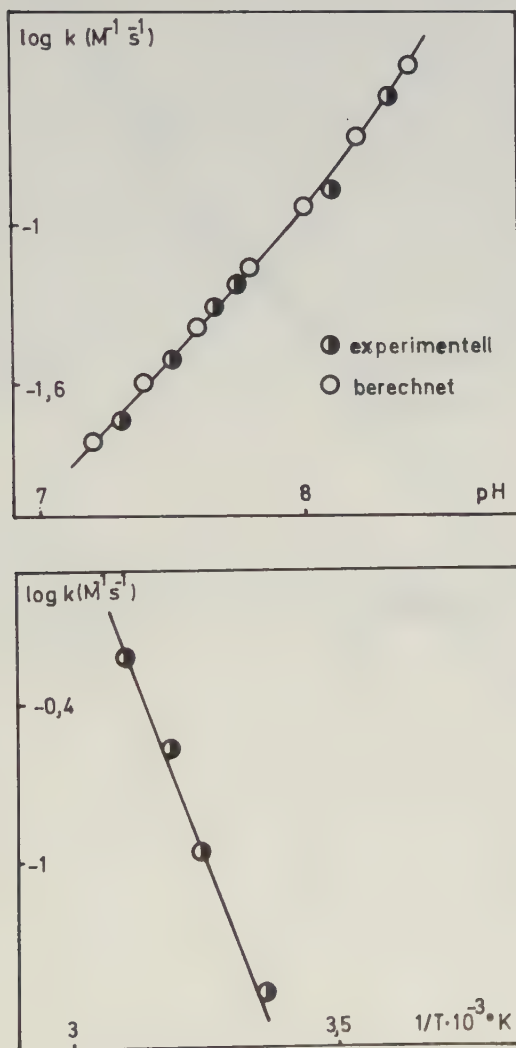


Fig. 21 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit (pH 7,5) der Komplexbildung von Co^{2+} mit tetramin ($I = 0,5$). Berechnete Punkte mit den Konstanten in Tab. 7 (S. 67)

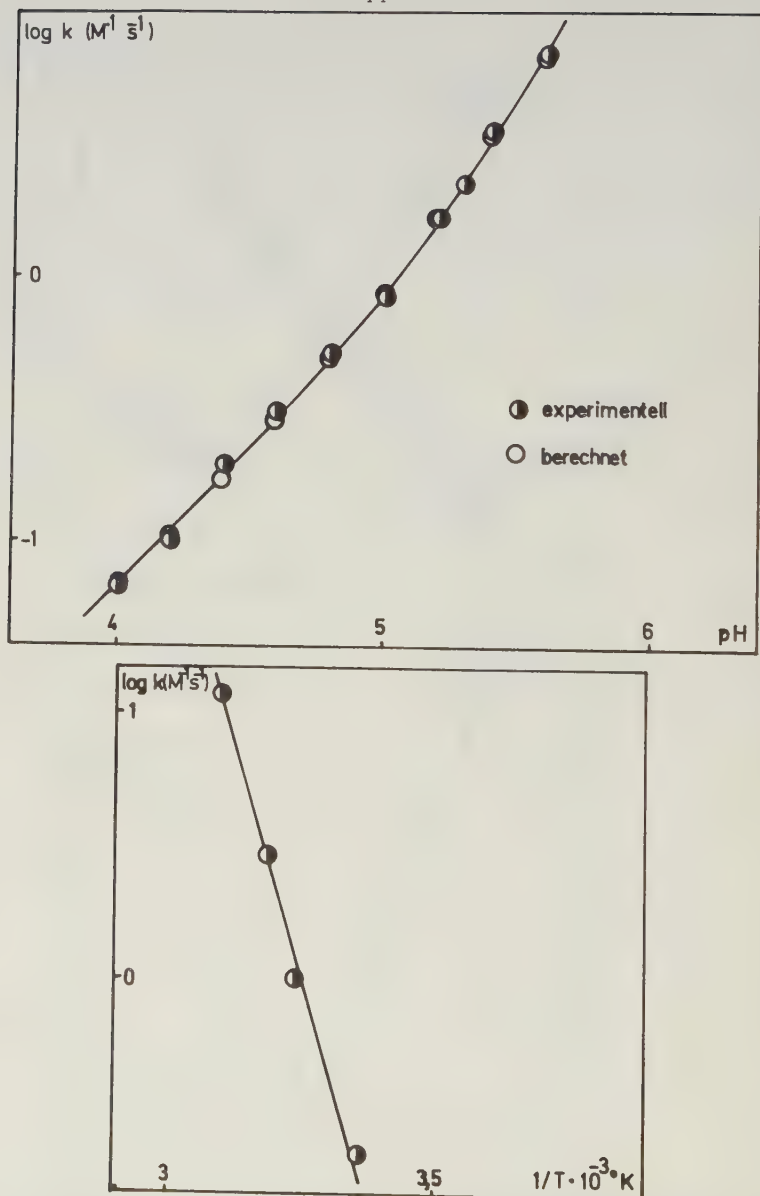


Fig. 22 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit (pH 4, der Komplexbildung von Zn^{2+} mit dtetramin ($I = 0,5$). Berechnete Punkte mit den Konstanten in Tab. 7

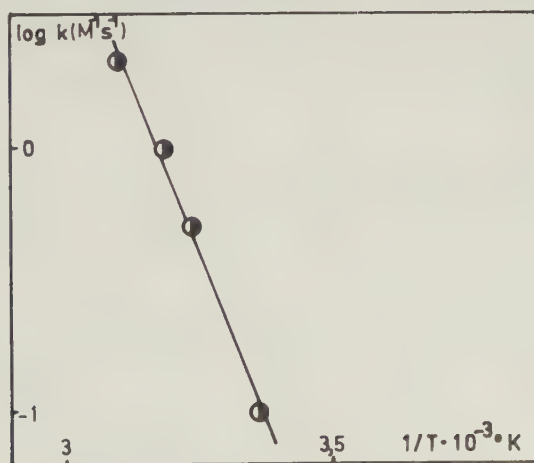
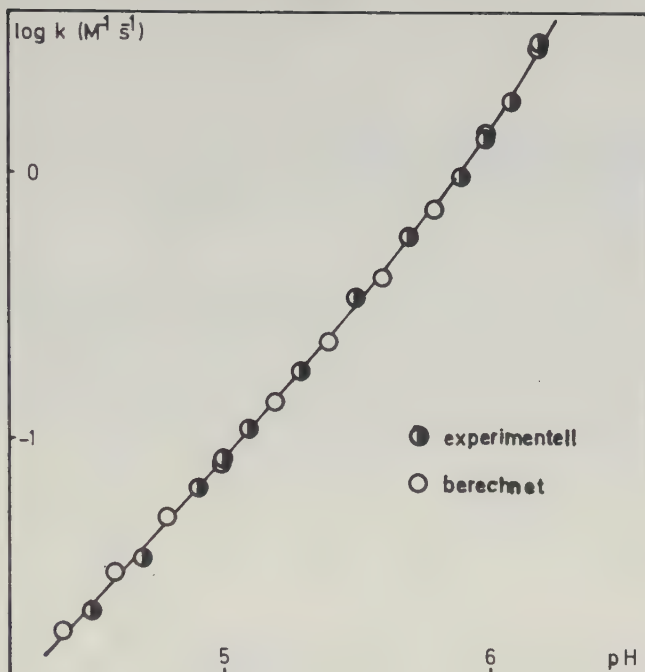


Fig. 23 pH-Abhängigkeit (25°C) und Temperaturabhängigkeit (pH 5) der Komplexbildung von Zn^{2+} mit Htetramin ($I = 0,5$). Berechnete Punkte mit den Konstanten in Tab. 7 (S. 67)

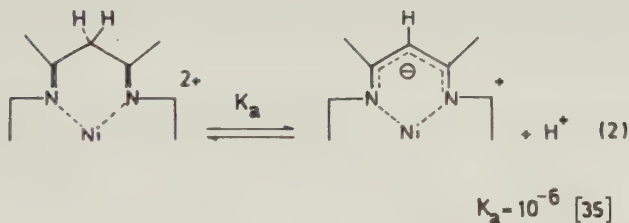
3. RESULTATE UND DISKUSSION

3.1 Synthese und Eigenschaften der Liganden

Die Darstellung substituierter 1,4,7,10-Tetraazacyclotridecane gelingt, wenn man die von Curtis et al. [28] sowie von Cummings et al. [25] beschriebenen ungesättigten Verbindungen, die durch Kondensation von Triäthylentetramin mit verschiedenen Carbonylkomponenten in Gegenwart von Ni^{2+} Ionen entstehen, mit einer der für solche Nickelkomplexe geeigneten Methode [28,24] reduziert. Nach Entfernen des Zentralions mit Hilfe von CN^- kann man die cyclischen Liganden entweder als Hydrochloride, als Hydroperchlorate oder als freie Basen isolieren. 1,4,7,10,12,12-Hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (htetramin) erhielten wir durch Methylierung von 12,12-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (dtetramin) mit Formaldehyd und Ameisensäure [34]. Die für alle Verbindungen in der Literatur bereits beschriebenen Kondensationen in Gegenwart von Ni^{2+} konnten jeweils mit gleichen Ausbeuten nachvollzogen werden. Die Reduktion der Iminbindung war bis jetzt erst beim 12,12-Dimethyl-1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan-1-en Nickel Komplex (Nidtet) bekannt und wurde nach Literaturvorschrift durchgeführt. Der Ni(II)-Komplex von 11,11,13-Trimethyl-1,4,7,10-Tetraazacyclotridecan (Nittetramin) konnte durch Reduktion mit Pt/H_2 oder NaBH_4 nicht erhalten werden. Die Reduktion gelang aber mit Ni/Al Legierung in alkalischer Lösung [24]. Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln kann nicht befriedigend erklärt werden, da das

ähnlich gebaute 14-gliedrige System Ni-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,7,11-Tetraazacyclotetradeca-4,11-dien (Nitet a) mühelos auch mit H_2/Pt sowie mit $NaBH_4$ reduziert werden kann [24] .

Die Reduktion des Nickelkomplexes von 11,13-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotrideca-1,11-dien (NiAT) bereitete die grössten Schwierigkeiten. Dieser Komplex liegt je nach pH-Wert in einer deprotonierten bzw. protonierten Form vor (2)



Da die deprotonierte Form ein gegen Reduktionsmittel besonders stabiles pseudoaromatisches π -Elektronensystem aufweist, kommt eine Reduktion mit $NaBH_4$ oder mit Ni/Al Legierung in NaOH praktisch nicht in Frage. Dagegen war zu erwarten, dass eine Hydrierung mit Pt/H_2 in saurer Lösung, Bedingungen unter denen die Doppelbindungen lokalisiert sind, erfolgreich sein könnte. Die Reduktion gelang tatsächlich bei hohem Druck, mit viel Katalysator in schwach saurer Lösung.

In stark saurer Lösung beobachteten wir eine drastische Zunahme der Reaktionszeit. Das Gelingen dieser Reaktion eröffnet einen neuen Syntheseweg zur Herstellung makrozyklischer Polyamine ausgehend von Kondensationsprodukten von Aminen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen.

Das Entfernen des Zentralions aus den durch Reduktion gewonnenen Nickelkomplexen gelang durch Zugabe von CN^- in allen Fällen analog der bereits schon bei andern Systemen angewandten Methode. Nach Reaktion mit CN^- konnten aus den basischen Lösungen die Liganden mit Chloroform in guter Ausbeute extrahiert werden. Einige Liganden wurden zur Reinigung durch Zugabe von HCl oder HClO_4 in ihre Hydrochloride bzw. Hydroperchlorate übergeführt.

Die IR-Spektren der hergestellten Verbindungen, deren Zuordnung in Tab. 1 aufgeführt ist, sehen durchwegs ähnlich aus. Grössere Unterschiede werden lediglich dadurch verursacht, dass die Liganden in verschiedenen protonierten Formen vorliegen.

Die N-H Streckschwingung bei 3330 cm^{-1} ist sowohl beim freien Amin ATH wie beim dreifach protonierten dtetramin $\cdot 3\text{HCl}$ sichtbar, nicht aber bei htetramin, das vier tertiäre Stickstoffe besitzt und bei ttetramin, das vierfach protoniert vorliegt. Die breite Bande ($2900\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$) der protonierten sekundären Amine erscheint wie erwartet nur bei dtetramin und ttetramin, nicht aber bei der freien Base ATH. Bei htetramin tritt die Bande bei 2700 cm^{-1} auf, was typisch für Hydrochloride von tertiären Aminen ist. Eine weitere N-H Deformationsschwingung erscheint bei allen Liganden im Gebiet $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$.

Die C-N Streckschwingung erscheint bei allen Verbindungen im Gebiet von 1130-1160 cm^{-1} , wird allerdings bei Htetramin durch die starke Perchloratbande verdeckt. Die für Amine charakteristische N-H Schaukelschwingung bei 780-750 cm^{-1} kann wie erwartet nur bei den sekundären Aminen beobachtet werden. Sämtliche C-H Schwingungen treten bei allen Liganden bei ähnlichen Frequenzen auf. Durch Vibrationsschwingungen im Gittergerüst werden im Fingerprintbereich von 1280-850 cm^{-1} zusätzliche Banden verursacht.

Absorption in cm^{-1}	Zuordnung	Gruppe
3330	ν N-H	>N-H
2950-2850	ν C-H	$-\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_3$
2900-2400	ν N-H	$>\text{NH}_2^+$
2700	ν N-H	$>\text{NH}^+$
1560	δ NH	$>\text{NH}_2^+$
1470	δ as CH	$-\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_3$
1380	δ sy CH_3	$-\text{CH}_3$
1140	ν C-N	$-\text{CH}_2^-$ -N
780-750	δ NH	$>\text{NH}_2^+$

ν Streckschwingungen

δ Deformationsschwingungen

Tab. 1 IR-Spektren der Liganden

Da bei der Reduktion der beiden Iminbindungen von ATH zwei Isomeren entstehen können (Fig. 24), wurde das reduzierte Produkt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie näher untersucht.

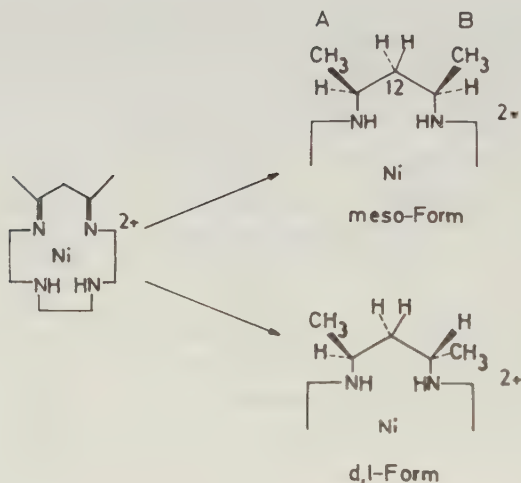
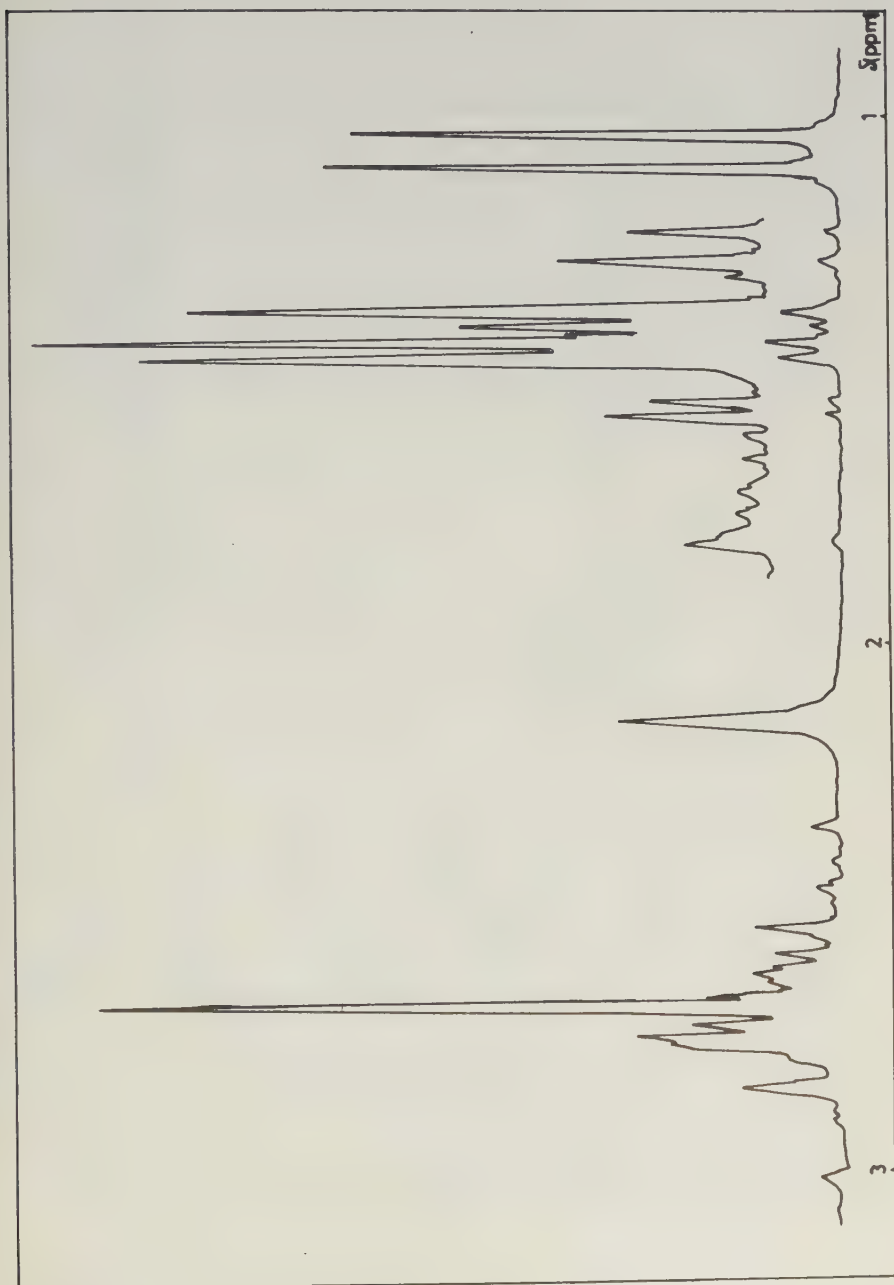


Fig. 24 Mögliche Isomeren bei der Reduktion von Ni(ATH)

Die NMR-Spektren des freien Liganden ATH und des Ni(II)-ATH Komplexes sind in den Fig. 25 u. 26 dargestellt.

Fig. 25 100 MHz NMR-Spektrum von ATH in CDCl₃ (S.51)



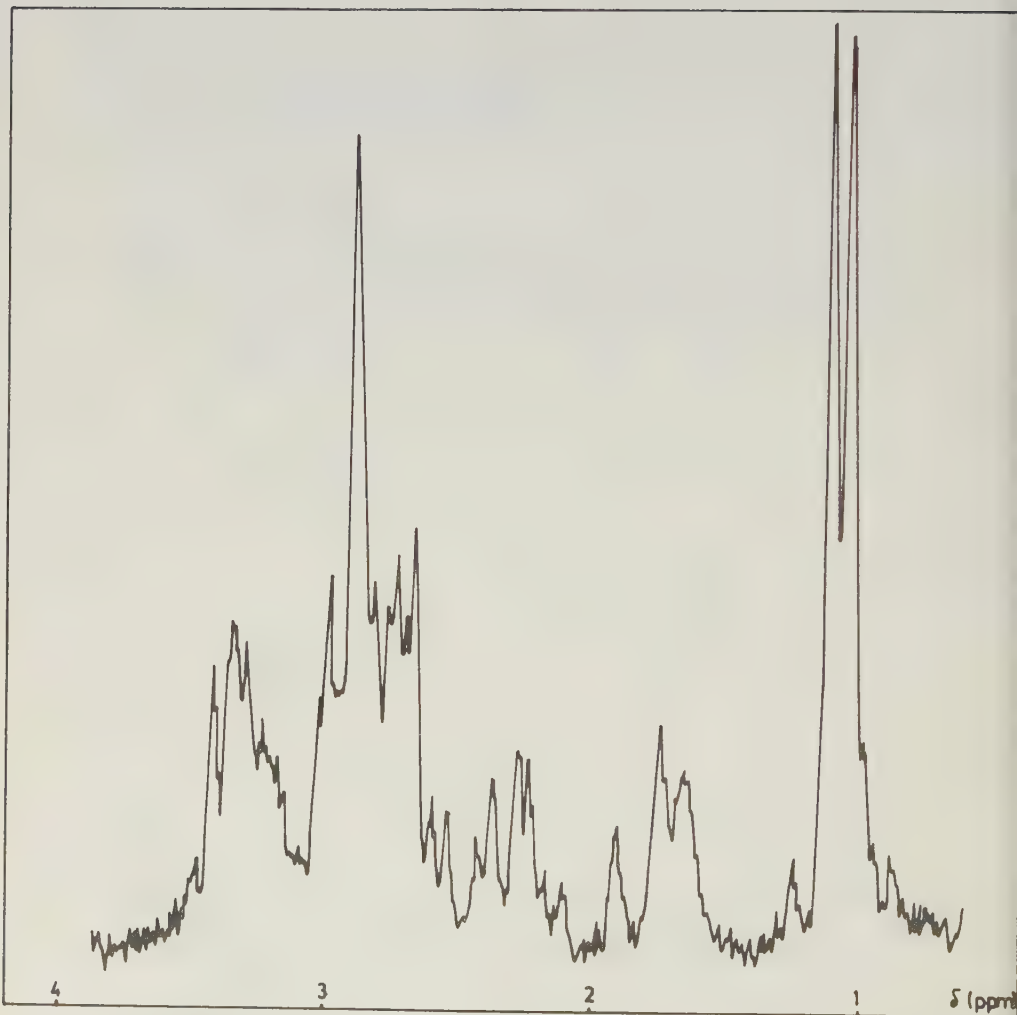


Fig. 26 100 MHz NMR-Spektrum von Ni(ATH)Cl_2 in D_2O

Im freien Liganden ATH ergeben die beiden Methylgruppen A und B ein Dublett bei 1,06 ppm, während die beiden Protonen in 12-Stellung im Bereich von 1,4 bis 1,6 ppm als Multiplett erscheinen. Da der Ligand wahrscheinlich nicht in einer einzigen bestimmten Konformation vorliegt, kann das Signal nicht interpretiert werden und somit ist auch eine Zuordnung des Spektrums zu einem der beiden Isomeren unmöglich. Durch Bildung des Ni(II)-Komplexes wird hingegen eine Konformation fixiert, die für beide Isomeren in Fig. 27 dargestellt ist.

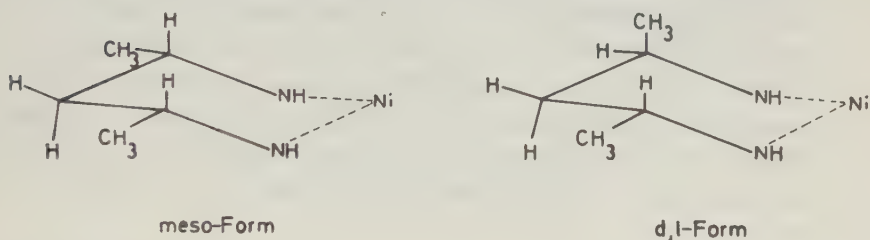


Fig. 27 Sesselform der isomeren Ni(II)-Komplexe

Im Spektrum des Ni(II)-Komplexes erscheinen die Signale sämtlicher Methylengruppen zwischen 1,5-3,5 ppm und sind so stark überlagert, dass eine Zuordnung kaum möglich ist. Eine Bestimmung der vorkommenden Isomeren lässt sich jedoch mit Hilfe der Methylgruppensignale durchführen. Wie bei ähnlich gebauten 2-Alkyl-4,6-dimethyl-1,3-dithianen gezeigt wurde [36], ergibt die meso-Form ein einziges Methylsignal, das durch das benachbarte Proton zu einem Dublett aufgespalten wird.

Bei der racemischen Form hingegen beobachtet man für die beiden Methylgruppen, die sich nicht mehr in der gleichen chemischen Umgebung befinden, zwei Signale mit einem Abstand von 0,2 ppm, die je zu einem Dublett aufgespalten sind.

Nimmt man an, dass auch für unsere Verbindungen ähnliche Verhältnisse vorliegen, darf man aus der Beobachtung eines einzigen Dubletts schliessen, dass die erhaltene Verbindung die meso-Form des Liganden ist.

Die pK_H -Werte der tetraprotonierten Form LH_4^{4+} der Liganden berechneten wir mit Hilfe des Computerprogrammes VARIAT [37], das durch systematische Variation der zunächst abgeschätzten pK_H -Werte die "beste" theoretische Titrationskurve ermittelt, so dass die mittlere Abweichung zu den experimentell gemessenen Äquivalenten NaOH zu einem Minimum wird. Die pK_H -Werte für die makrozyklischen Tetraaminhydrochloride und die prozentuale Standardabweichung in ml NaOH sind in Tab. 2 zusammengefasst.

	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Standard- abweichung (%)
dtetramin	--	~1,7	10,10	11,53	0,50
ttetramin	<1	<1,0	9,61	11,40	0,57
htetramin	--	~2,0	8,10	11,53	0,40
ATH	~1	~2,5	9,91	11,57	0,63
Cyclam-13	<1	~2,5	10,12	11,14	0,43 [38]

Tab. 2 pK_H -Werte der Liganden bei 25°C und $I = 0,5$

Wie bei den Tetraazacyclotetradecanen liegen auch bei unseren Liganden die pK_H -Werte paarweise in zwei weit auseinanderliegenden Puffergebieten. Bosnich et al. [39] versuchten diese Erscheinung bei Cyclam-14 dadurch zu erklären, dass das Molekül eine durch zwei Wasserstoffbrücken stabilisierte Konfiguration besitze. Somit würden die beiden an den Wasserstoffbrücken beteiligten Stickstoffelektronenpaare für Protonen nur schwer zugänglich sein und die Protonierung derselben erst bei tiefem pH stattfinden (Fig. 28).

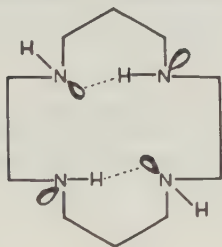


Fig. 28 Vorgeschlagene Struktur für Cyclam-14 mit Wasserstoffbrücken [39].

Anscheinend kommt diese Konfiguration auch bei den Derivaten mit einem 13-Ring vor, da deren pK_H -Werte untereinander und mit denen von Cyclam-14 sehr ähnlich sind. Auch die Verbindung mit vier tertiären Stickstoffen (htetramin) weist dieses Merkmal in ihren pK_H -Werten auf, obschon für die freie Base die von Bosnich vorgeschlagene Struktur nicht vorkommen kann. Für die diprotonierte Form wäre eine durch zwei Wasserstoffbrücken stabilisierte Konfiguration jedoch denkbar.

3.2 Eigenschaften der Komplexe

Um etwas über die Struktur der Ni^{2+} , Cu^{2+} und Co^{2+} Komplexe zu erfahren, wurden spektroskopische Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Spektren der Komplexe von dtetramin, ttetramin und ATH mit demselben Metallion untereinander ähnlich aussehen, während die Komplexe mit htetramin sich jeweils durch ein anderes Spektrum von den ersteren unterscheiden. Dies wurde bereits in der Reihe der N-methylierten Cyclam-14 Komplexe beobachtet, von denen sich diejenigen des vierfach N-substituierten Liganden in ihren spektralen Eigenschaften deutlich von den andern Produkten unterscheiden [14].

3.2.1 Ni^{2+} -Komplexe

Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Ni^{2+} -Komplexe mit den 13-gliedrigen Ringderivaten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

	λ_{Max} (nm)	ξ_{Max} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Ni(II)-dtetramin	428	112
Ni(II)-ATH	427	160
Ni(II)-ttetramin	429	167
Ni(II)-htetramin	1060	5
	635	25
	472	104
	410sh	75

Tab. 3 Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Ni^{2+} -Komplexe mit Tetraazacyclotridecanen (pH 7,5, 25°C , $I = 0,5$)

Die Spektren der Komplexe von dtetramin, ttetramin und ATH mit einer einzigen Bande im sichtbaren Bereich, lassen auf eine quadratisch planare Struktur schliessen, welche im Falle von Ni(II)-dtetramin bereits anhand einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde [40]. Das stärker strukturierte Spektrum von Ni(II)-htetramin deutet bei dieser Verbindung auf eine andere Struktur hin. Vergleicht man die Frequenzen maximaler Absorption mit den Energiediagrammen für die verschiedenen möglichen geometrischen Anordnungen des Liganden [41], so kommt für diesen Komplex entweder eine trigonalbipyramidale (D_{3h}) oder eine quadratisch-pyramidale (C_{4v}) Struktur in Frage, wobei die beobachteten Absorptionsbanden wie folgt zugeordnet werden können:

Wellenlänge(nm)	Frequenz(cm^{-1})	Symmetrie	
		D_{3h}	C_{4v}
1060	9440	${}^3E' (F) \longrightarrow {}^3A'_2 (F)$	${}^3B_1 (F) \longrightarrow {}^3B_2 (F)$
		od. $\longrightarrow {}^3A_1 (F)$	$\longrightarrow {}^3A_2 (F)$
635	15710	$\longrightarrow {}^3A_2 (F)$	$\longrightarrow {}^3E (F)$
472	21200	$\longrightarrow {}^3E (P)$	$\longrightarrow {}^3A_2 (P)$
410	24400	$\longrightarrow {}^3A_2 (P)$	$\longrightarrow {}^3E (P)$

Diese Zuordnung wird dadurch bekräftigt, dass auch 1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan und 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan mit Ni^{2+} Komplexe ähnlicher Koordinationsgeometrie bilden [42,14].

Die beim Ni(II)-htetramin beobachtete Aenderung des Spektrums über einen grossen pH-Bereich (pH 2,7-11,0) (Fig. 7), lässt auf die Existenz von mehreren verschiedenen protonierten Partikeln schliessen, welche untereinander im Gleichgewicht stehen.

3.2.2 Cu²⁺-Komplexe

Bei der Bildung der Cu²⁺-Komplexe am pH-Stat bei pH 3,8 konnte sowohl bei ttetramin wie bei ATH ein bei Zimmertemperatur stabiles blaues Zwischenprodukt beobachtet werden, das sich erst nach längerem Erwärmen bei 85°C und höherem pH-Wert in das thermodynamisch stabile violette Endprodukt umlagerte. Diese Umwandlung wurde beim Cu(II)-ATH Komplex spektrophotometrisch verfolgt (Fig. 8) und zeigte bei pH 5,8 und 85°C eine Halbwertszeit von ca. 3 Stunden. Im Falle von Cu(II)-dtetramin konnte kein solches Zwischenprodukt beobachtet werden. Nach Abschluss der Komplexbildung bei pH 3,8 lag bereits das Endprodukt vor. Bei der Reaktion von Cu²⁺ und htetramin bildete sich ein Komplex, der ähnlich wie die Zwischenprodukte bei längeren Wellenlängen absorbiert. Unter keinen Bedingungen gelang es jedoch aus diesem "blauen" Komplex einen "violetten" herzustellen.

Die Absorptionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten der Zwischen- und Endprodukte der Reaktion von Cu²⁺ mit den Tetraazacyclotridecanderivaten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

	Zwischenprodukt		Endprodukt	
	λ_{Max} (nm)	ϵ_{Max} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{Max} (nm)	ϵ_{Max} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Cu(II)-dtetramin			565	225
Cu(II)-ATH	590	235	540	235
Cu(II)-ttetramin	585	215	545	200
Cu(II)-htetramin			630	375

Tab. 4 Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Cu^{2+} -Komplexe mit Tetraazacyclotridecanen

Die Absorptionsspektren der Endprodukte von Cu(II)-dtetramin, Cu(II)-ATH und Cu(II)-ttetramin, deren Maxima und molaren Extinktionskoeffizienten vergleichbar sind, weisen darauf hin, dass diese Komplexe quadratisch planar gebaut sind. Der vierfach N-methylierte Ligand htetramin bildet ähnlich wie 4 Methyl-Cyclam-14 mit Cu^{2+} einen Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei grösserer Wellenlänge liegt und vergleichbar mit dem blauen Zwischenprodukt ist, das bei der Komplexbildung des 14-gliedrigen Liganden meso-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan mit Cu^{2+} auftritt [12]. Die Röntgenstrukturanalyse dieses Zwischenproduktes hat gezeigt, dass der Ligand trigonalbipyramidal koordiniert ist [43]. Daraus schliessen wir, dass auch beim Cu(II)-htetramin Komplex der Ligand die gleiche Konfiguration einnimmt, wobei die vier Stickstoffatome zwei axiale und zwei äquatoriale Koordinationsstellen besetzen, während die fünfte durch eine Wassermolekel besetzt ist. Den bei Cu(II)-ATH und Cu(II)-ttetramin beobachteten Zwischenprodukten kann ebenfalls diese Struktur zugeordnet werden.

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass die Komplexbildung mit Cu^{2+} über ein trigonalbipyramidales Produkt verläuft, das beim htetramin Komplex zugleich das Endprodukt darstellt, bei den anderen Verbindungen jedoch in die quadratisch planare Form umlagert. Diese Umlagerung ist beim dtetramin Komplex offenbar so schnell, dass sie nicht beobachtet werden kann.

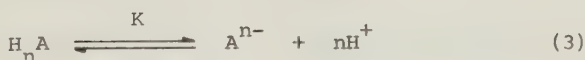
3.2.3 Eigenschaften der Co^{2+} -Komplexe

Die Absorptionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten der Co(II) -Komplexe mit dtetramin und htetramin sind in Tab. 5 aufgeführt. Für den Co(II) -htetramin Komplex sind die Daten sowohl der sauren wie der basischen Form angegeben.

		λ_{Max} (nm)	ϵ_{Max} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Co(II) -dtetramin		450	35
Co(II) -htetramin	sauer	485	27
	(pH 6,9)	550	25
	basisch	515sh	38
	(pH 11,0)	560	45
		760	7

Tab. 5 Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Co(II) -Komplexe mit dtetramin und htetramin

Wie bei den Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexen unterscheidet sich auch für Co^{2+} das Spektrum des htetramin deutlich von demjenigen des dtetramin Komplexes und deutet darauf hin, dass diese Komplexe in verschiedenen Strukturen vorliegen. Das Absorptionsspektrum von Co(II)-dtetramin ist typisch für eine oktaedrische Anordnung, in der die vier Stickstoffatome und zwei Wassermolekel am Metallion koordiniert sind. Die Absorptionsspektren der sauren und basischen Form von Co(II)-htetramin , die zwei mehr oder weniger strukturierte Banden im sichtbaren Bereich aufweisen, könnten auf ein fünffach koordiniertes Co(II) hindeuten. In Einklang zu dieser Interpretation ist auch die beobachtete pH-Abhängigkeit des Absorptionsspektrums. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes lässt auf ein Gleichgewicht zwischen einer sauren (H_nA) und einer basischen (A^{n-}) Form schliessen (3), deren Gleichgewichtskonstante nach (4) definiert werden kann.



$$K = \frac{[\text{A}^{n-}] [\text{H}^+]^n}{[\text{H}_n\text{A}]} \quad (4)$$

Trägt man die gemessenen Extinktionen bei 560nm gegen die zugehörigen pH-Werte auf (Fig. 29), so erhält man graphisch einen pK-Wert von 7,98.

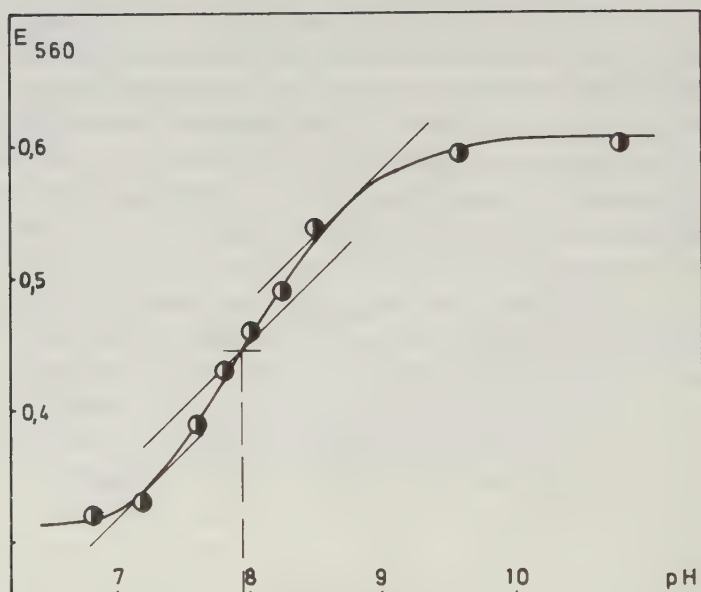


Fig. 29 pH-Abhängigkeit der Extinktion bei 560nm (E_{560}) von Co(II)-htetramin (25°C, $I = 0,5$)

Aus (4) folgt die Gleichung (5), mit deren Hilfe graphisch die Anzahl Protonen n ermittelt werden kann, die beim Uebergang von der sauren in die basische Form abgespalten werden.

$$\log \frac{\left[\frac{H_n A}{n} \right]}{\left[A^{n-} \right]} - pK = -npH \quad (5)$$

Das Diagramm, in welchem $\log \frac{[H_n A]}{[A^{n-}]} - pK$ gegen pH aufgetragen ist (Fig. 30), ergibt für n den Wert 1.

Diese Resultate können so interpretiert werden, dass der wahrscheinlich trigonalbipyramidal gebaute $Co(II)$ -htetramin Komplex, dessen fünfte Koordinationsstelle durch eine Wassermolekel besetzt wird, relativ leicht zu einem Hydroxokomplex hydrolysiert.

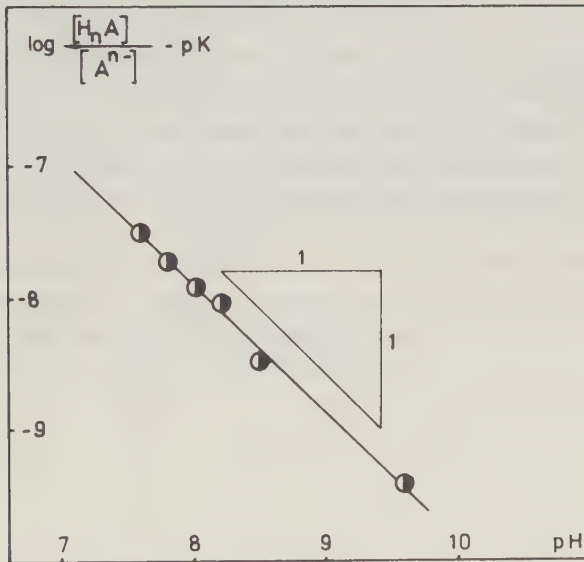
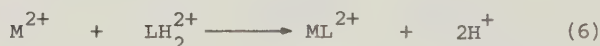


Fig. 30 pH-Abhängigkeit von $\log \frac{[H_n A]}{[A^{n-}]} - pK$ für $Co(II)$ -htetramin

3.3 Kinetik und Mechanismus der Komplexbildung

Die Komplexbildung von Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} und Zn^{2+} mit den 13-gliedrigen vierzähligen Makrozyklen wurde potentiostatisch untersucht. Da die Komplexbildner im untersuchten pH-Bereich praktisch vollständig in der diprotonierten Form (LH_2^{2+}) vorliegen, kann die Reaktion nach (6) formuliert werden.



Die Beobachtung, dass in allen Fällen die jeweils verbrauchte Anzahl Äquivalente an NaOH immer doppelt so gross als diejenige des untersuchten Liganden ist, stimmt mit der Formulierung (6) gut überein.

Die Komplexbildungsreaktion mit Ni^{2+} und Cu^{2+} sind erster Ordnung bezüglich der Metall- und Ligandkonzentrationen und umgekehrt proportional zu $[\text{H}^+]$. Für diese Reaktion gilt daher das Geschwindigkeitsgesetz (7).

$$v = k' \frac{[\text{M}^{2+}] [\text{LH}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]} \quad (7)$$

Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k' sind in Tab. 6 zusammengefasst.

	dtetramin	ATH	ttetramin	htetramin
Ni ²⁺	$8,70 \cdot 10^{-9}$	$6,76 \cdot 10^{-9}$	$3,63 \cdot 10^{-9}$	$3,64 \cdot 10^{-10}$
Cu ²⁺	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$7,95 \cdot 10^{-4}$	$8,30 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$

Tab. 6 Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten $k' (s^{-1})$ der Komplexbildungsreaktionen mit Ni²⁺ und Cu²⁺ bei 25°C und I = 0,5

Die Komplexbildungsreaktionen von dtetramin und htetramin mit Co²⁺ und Zn²⁺ sind ebenfalls erster Ordnung bezüglich der Metall- und Ligandkonzentration, aber nicht mehr linear abhängig von $1/[H^+]$. Wie aus Fig. 20-23 ersichtlich, muss hier ein zusätzlicher $1/[H^+]^2$ -Term eingeführt werden, um die pH-Abhängigkeit zu erklären. Dies ergibt das Geschwindigkeitsgesetz (8).

$$v = \left(\frac{k'_1}{[H^+]} + \frac{k'_2}{[H^+]^2} \right) [M^{2+}] [LH_2^{2+}] \quad (8)$$

$$\text{mit} \quad k = \frac{k'_1}{[H^+]} + \frac{k'_2}{[H^+]^2}$$

$$\text{oder} \quad k[H^+] = k'_1 + \frac{k'_2}{[H^+]} \quad (9)$$

Trägt man $k[H^+]$ gegen $1/[H^+]$ auf, so können k'_1 und k'_2 als Abszissenabschnitt und Steigung der erhaltenen Geraden (9) ermittelt werden, wie dies am Beispiel des Zn(II)-dtetramin Komplexes in Fig. 31 veranschaulicht wird. Die so ermittelten

Werte für k_1' und k_2' sind in Tab. 7 aufgeführt.

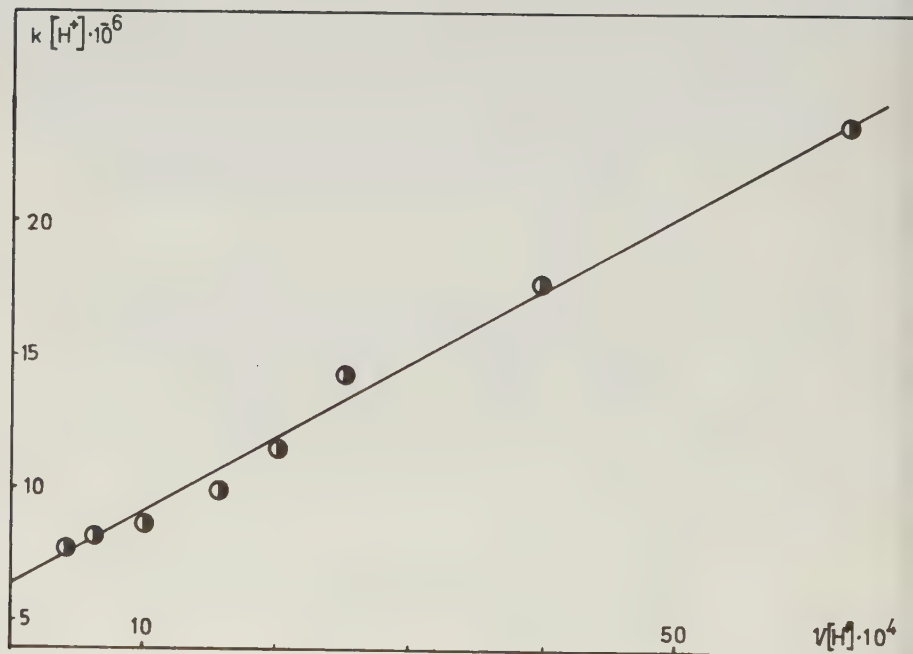


Fig. 31 Diagramm von $k[H^+]$ als Funktion von $1/[H^+]$ für
Zn(II)-dtetramin

		dtetramin	htetramin
Co^{2+}	k'_1	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$8,97 \cdot 10^{-10}$
	k'_2	$2,40 \cdot 10^{-16}$	$2,73 \cdot 10^{-18}$
Zn^{2+}	k'_1	$6,35 \cdot 10^{-6}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$
	k'_2	$2,80 \cdot 10^{-11}$	$7,30 \cdot 10^{-13}$

Tab. 7 Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten $k'_1 (\text{s}^{-1})$ und $k'_2 (\text{Ms}^{-1})$ der Komplexbildungsreaktionen mit Co^{2+} und Zn^{2+} bei 25°C und $I = 0,5$

Setzt man die in der Tabelle 7 aufgeführten Werte für k'_1 und k'_2 in (8) ein, so ergibt sich eine berechnete pH-Abhängigkeit, die mit der experimentellen gut übereinstimmt (Fig. 20-23).

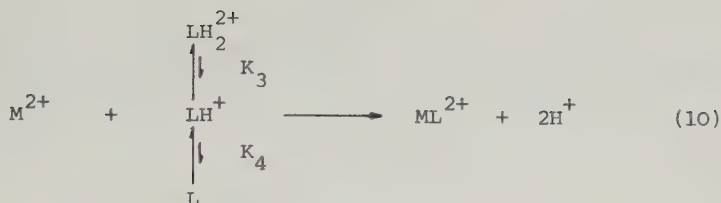
Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei konstantem pH-Wert berechneten wir mit Hilfe der Arrhenius Gleichung (15) die scheinbare Aktivierungsenergie E_A und Aktionskonstanten A der einzelnen Komplexbildungsreaktionen. Diese Werte sind in Tab. 9 aufgeführt.

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (15)$$

		dtetramin	ATH	ttetramin	htetramin
Ni ²⁺	ΔE_A	18,0	17,5	25,0	18,0
	log A	12,1	11,9	16,8	11,0
Cu ²⁺	ΔE_A	23,4	17,0	21,7	22,2
	log A	17,55	12,7	16,6	15,4
Co ²⁺	ΔE_A	26,4			23,0
	log A	18,4			15,3
Zn ²⁺	ΔE_A	30,8			25,4
	log A	29,7			17,4

Tab. 9 Aktivierungsenergien E_A (kcal/Mol) und Aktionskonstanten $\log A (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$ der Komplexbildungsreaktionen ermittelt aus der Temperaturabhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten bei fixem pH-Wert und $I = 0,5$

Um die beobachteten pH-Abhängigkeiten der Geschwindigkeitsgesetze (7) und (8) zu erklären, muss man annehmen, dass das Metallion mit den verschieden stark protonierten Ligandformen (LH_2^{2+} , LH^+ , L) reagieren (10) kann, für welche die Gleichgewichte (11) und (12) gelten.



$$K_3 = \frac{[\text{LH}^+][\text{H}^+]}{[\text{LH}_2^{2+}]} \quad (11)$$

$$K_4 = \frac{[\text{L}][\text{H}^+]}{[\text{LH}^+]} \quad (12)$$

Dies ergibt das Geschwindigkeitsgesetz (13)

$$v = k_1 [\text{M}^{2+}][\text{LH}_2^{2+}] + k_2 [\text{M}^{2+}][\text{LH}^+] + k_3 [\text{M}^{2+}][\text{L}] \quad (13)$$

das mit Hilfe der Gleichgewichte (11), (12) in (14) umgeformt werden kann.

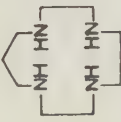
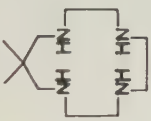
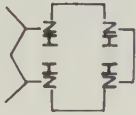
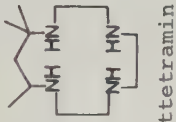
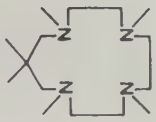
$$v = \left(k_1 + K_3 \frac{k_2}{[\text{H}^+]} + K_3 K_4 \frac{k_3}{[\text{H}^+]^2} \right) [\text{M}^{2+}][\text{LH}_2] \quad (14)$$

Vergleicht man nun das experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetz (7) für die Komplexbildungsreaktionen mit Ni^{2+} und Cu^{2+} mit (14), so findet man, dass nur die Reaktion zwischen M^{2+} und der monoprotonierten Form des Liganden LH^+ von Bedeutung ist und somit die Beziehung $k' = K_3 k_2$ gilt.

Bei der Komplexbildung von Co^{2+} und Zn^{2+} mit dtetramin und htetramin hingegen enthält das experimentelle Geschwindig-

keitsgesetz (8) die Terme, die die Reaktionen $M^{2+} + LH^+$ und $M^{2+} + L$ beschreiben. Ein Vergleich von (8) mit (14) ergibt $k'_1 = K_3 k_2$ und $k'_2 = K_3 K_4 k_3$. Dividiert man also die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k' und k'_1 durch K_3 und k'_2 durch $K_3 K_4$, so erhält man die in den Geschwindigkeitsgesetzen (7) und (8) auftretenden bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 , welche in Tab. 8 zusammengefasst sind.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $1/[H^+]$ könnte auch durch die Reaktion von MOH^+ mit LH_2^{2+} erklärt werden, was für den $1/[H^+]^2$ -Term einer Reaktion zwischen MO und LH_2^{2+} entsprechen würde. Da wir unterhalb der entsprechenden Puffergebiete arbeiteten, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, welcher der beiden möglichen Mechanismen vorliegt. Da uns die Reaktion zwischen M^{2+} und LH^+ bzw. M^{2+} und L wahrscheinlicher scheint, haben wir die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten nur für diesen Fall berechnet. Für den andern Mechanismus erhält man die entsprechenden Werte durch Division der k' -Werte durch die Hydrolysenkonstanten der Metallionen.

	 Cyclam-13 [38]	 dtetramin	 ATH	 ttetramin	 htetramin
Ni^{2+}	145	110	55	14	4,5
Cu^{2+}	$1,05 \cdot 10^7$	$1,20 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$2,24 \cdot 10^3$
Co^{2+}	$8,90 \cdot 10^2$	$1,77 \cdot 10^2$ $1,02 \cdot 10^6$			0,11 113
Zn^{2+}	$8,0 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^4$ $1,2 \cdot 10^{11}$			88,5 $3,0 \cdot 10^7$

Tab. 8 Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
der Komplexbildungsreaktionen mit Tetraazacyclotridecanen
bei 25°C

Ein Vergleich der mit Hilfe der dritten und vierten Dissoziationskonstanten K_3 und K_4 berechneten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten, ergibt für die untersuchten Metallionen die Reihenfolge $Ni^{2+} \approx Co^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$, welche auch bei vielen andern Komplexbildungsreaktionen schon beobachtet wurde [44]. Wie bei andern Tetraazacycloalkanen [10,14] verläuft auch die Komplexbildung mit unseren Liganden viel langsamer als mit offenkettigen Polyaminen. Dieses Verhalten wurde von Kaden [10] am Beispiel von Cyclam-14 damit erklärt, dass nicht mehr die Ausbildung der ersten Metall-Ligand Koordinationsbindung, sondern die die Entstehung der zweiten oder dritten Metall-Stickstoffbindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, was erst nach Rotation des Ligandmoleküls in eine sterisch günstige Konformation möglich ist. Diese Rotation ist durch die verglichen mit offenkettigen Polyaminen viel grössere Starrheit der Makrozyklen mit einem zusätzlichen Aufwand an Aktivierungsenergie verbunden. Dadurch ergibt sich die kleinere Geschwindigkeit der Reaktion. Da man erwarten darf, dass Substituenten am Ring die Rotation behindern, sollte die Reaktion durch das Einführen von Methylgruppen weiter verlangsamt werden. Diese Annahme wurde durch unsere Messungen bestätigt, insofern, dass mit zunehmender Anzahl von Methylgruppen die Geschwindigkeit der Komplexbildung langsamer wird (Tab. 8). Dabei spielt aber nicht nur die Anzahl, sondern auch die Lage solcher Substituenten eine wichtige Rolle. Ein Vergleich von dtetramin, das zwei Methylgruppen in β -Stellung zu den koordinierenden Stickstoffatomen besitzt, mit dem zwei Methylgruppen in α -Stellung aufweisenden ATH zeigt, dass das Verschieben der Substituenten von der β - in die α -Stellung die Komplexbildung ungefähr um den Faktor .2 verlangsamt.

Eine weitere Methylgruppe in α -Stellung (ttetramin) verlangsamt die Reaktion nochmals um einen Faktor 2-4. Die grösste Verlangsamung tritt wie erwartet beim sechsfach substituierten htetramin auf.

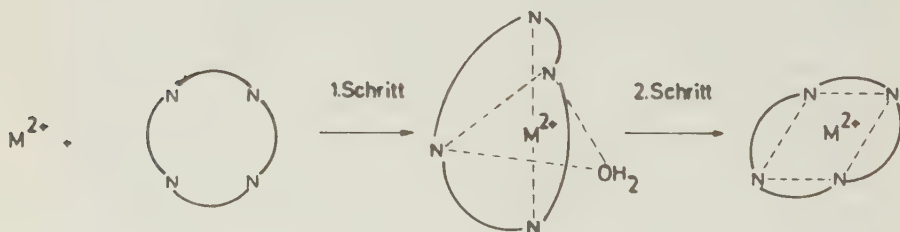
Die spektroskopischen Messungen der Bildung der Cu(II)-Komplexe zeigen, dass ATH und ttetramin mit Cu^{2+} über ein Zwischenprodukt, das wahrscheinlich ähnlich dem blauen Zwischenprodukt von Cu^{2+} und tet a eine trigonalbipyramidale Struktur aufweist, reagieren. Die Umlagerung in das quadratisch planare Endprodukt ist im Vergleich zur Bildung des Zwischenproduktes sehr langsam. Im Falle des Cu(II)-dtetramin Komplexes bildet sich hingegen sofort die quadratisch planare Form und es kann kein Zwischenprodukt beobachtet werden. Da man jedoch annehmen darf, dass auch diese Reaktion nach dem gleichen Mechanismus über ein trigonalbipyramidales Zwischenprodukt verläuft, muss die Umlagerung in die quadratisch planare Anordnung für Cu(II)-dtetramin viel schneller als für Cu(II)-ATH und Cu(II)-ttetramin sein. Dies bedeutet, dass ein Verschieben der Substituenten von der β - in die α -Stellung zu den Stickstoffatomen die Komplexbildung mit Cu^{2+} besonders stark beeinflusst. Während also die erste Stufe der Komplexbildung, in der das Zwischenprodukt gebildet wird, durch die Methylsubstituenten am Ring um einen Faktor 2-4 verlangsamt wird, ist anscheinend die zweite Stufe viel empfindlicher auf sterische Effekte.

Bei der Bildung der Ni(II)- und Co(II)-Komplexe konnten keine solchen metastabilen Zwischenprodukte beobachtet werden. Nimmt man hier ebenfalls einen Mechanismus an,

der über eine trigonalbipyramidale Zwischenform verläuft, so muss die Umlagerung in die quadratisch planare Anordnung schnell im Vergleich zur Bildung des trigonalbipyramidalen Komplexes sein.

Bei den Komplexen des vierfach N-substituierten Liganden htetramin kann offenbar keine Umlagerung von der trigonalbipyramidalen in die quadratisch planare Konfiguration stattfinden. Dies wurde bereits bei Komplexen des vierfach N-methylierten Cyclam-14 Derivats beobachtet [14] und kann damit erklärt werden, dass für die Umlagerung des Komplexes die Deprotonierung an mindestens einem Stickstoff möglich sein muss [15].

Zusammenfassend können wir den Mechanismus der Komplexbildung von Schwermetallionen mit den zyklischen Liganden wie folgt beschreiben:



Der erste Schritt verläuft unter stufenweiser Anlagerung der koordinationsfähigen Atome an das Metallion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Anlagerung

des zweiten, dritten oder vierten Stickstoffatoms und nicht die Ausbildung der ersten koordinativen Bindung, wie das bei offenkettigen Liganden der Fall ist. Dabei entstehen zunächst trigonalbipyramidale Zwischenprodukte, die entweder rasch, langsam oder überhaupt nicht in die quadratisch planare Endkonfiguration umlagern. Das Zwischenprodukt kann natürlich nur beobachtet werden, wenn die Umlagerung im Vergleich zur Bildung des trigonalbipyramidalen Komplexes viel langsamer oder gar nicht vor sich geht. Dies ist bei Cu(II)-ATH und Cu(II)-ttetramin nicht aber bei Cu(II)-dtetramin und den Ni-(II)- und Co(II)-Komplexen der Fall. Bei Liganden mit vier tertiären Stickstoffatomen kann eine solche Umlagerung schliesslich gar nicht mehr erfolgen und der fünffach koordinierte Komplex stellt das Endprodukt der Reaktion dar.

4. ZUSAMMENFASSUNG

12, 12-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (dtetramin), 11,13-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (ATH), 11, 11, 13-Trimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (ttetramin) und 1,4,7,10,12,12-Hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan (htetramin) wurden durch Reduktion der entsprechenden Imin-komplexe, die man durch Templatreaktionen herstellen kann und Entfernen des Zentralions mit NaCN, synthetisiert und deren Komplexbildungseigenschaften mit Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} und Zn^{2+} studiert. ATH, dtetramin und ttetramin bilden mit Ni^{2+} und Cu^{2+} quadratisch planare Komplexe, während mit Co^{2+} ein oktaedrisch koordiniertes Produkt entsteht. Völlig anders verhält sich hingegen der vierfach N-methylierte 13-gliedrige Ligand htetramin, der mit Ni^{2+} , Cu^{2+} und Co^{2+} Komplexe bildet, deren Spektren nur verständlich sind, wenn man trigonalbipyramidale Symmetrie voraussetzt. Die Komplexe von htetramin gleichen in ihren spektralen Eigenschaften denjenigen, die bei Komplexen von Tetra-Methyl-Cyclam-14 beobachtet wurden, dem "blauen" Zwischenprodukt der Reaktion von Cu^{2+} mit tet a, sowie den Zwischenprodukten der Komplexbildung von Cu^{2+} mit ATH bzw. ttetramin.

Die kinetische Untersuchung der Komplexbildung ergab, dass die Reaktionen viel langsamer als mit entsprechenden offenkettigen Aminen verlaufen und die Komplexbildungsgeschwindigkeit mit zunehmender Anzahl Substituenten am Ring abnimmt. Da bei der Bildung von Komplexen mit makrozyklischen aliphatischen Polyaminen die Ausbildung der zweiten oder dritten Koordinationsbindung wahrscheinlich den geschwindig-

keitsbestimmenden Schritt darstellt, wirken sich sterische Einflüsse, die die Flexibilität und die Möglichkeiten zur Rotation des Rings vermindern, auf die Reaktion hemmend aus.

Bei den Cu(II)-Komplexen wurde zusätzlich beobachtet, dass Methylgruppen in α -Stellung zu Aminogruppen (ATH, ttetramin) eine starke Verlangsamung der Reaktion bewirken und dass Zwischenprodukte entstehen, während Substituenten in β -Stellung (dtetramin) kaum einen Einfluss ausüben. Anscheinend wird die Umlagerungsreaktion von der trigonalbipyramidalen in die quadratisch planare Form besonders stark durch die Lage der Methylgruppen bezüglich der Stickstoffatome beeinflusst.

Wird angenommen, dass die Komplexbildung in allen Fällen über ein trigonalbipyramidales Zwischenprodukt verläuft, so kann man folgende drei Fälle unterscheiden:

- 1) Cu(II)-dtetramin sowie die Ni(II)-Komplexe lagern schnell in die quadratisch planare Form um, so dass kein Zwischenprodukt beobachtet werden kann.
- 2) Cu(II)-ATH und Cu(II)-ttetramin, für die die Umlagerung verglichen mit der Komplexbildung genügend langsam verläuft, zeigen zwei Stufen in der Komplexbildung.
- 3) Bei den Komplexen des vierfach N-methylierten Liganden htetramin stellt die trigonalbipyramidale Form das Endprodukt dar. Dies kann damit erklärt werden, dass für eine Umlagerung in die quadratisch planare Anordnung die Möglichkeit zur Deprotonierung von mindestens einem Stickstoff bestehen muss, was eine Inversion ermöglicht.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Eigen, Ber. Bunsengesell., 67, 753 (1963)
M. Eigen, K. Tamm, Z. Elektrochemie, 66, 107 (1962)
 ibid., 66, 93 (1962)
- [2] B. Margerum, D. Rorabacher, J. Clark, Inorg. Chemistry
2, 667 (1963)
- [3] D. B. Rorabacher, Inorg. Chemistry, 5, 1891 (1966)
- [4] E. B. Fleischer, J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc. 82,
3498 (1960)
- [5] T. P. Stein, R. A. Plane, ibid., 91, 607 (1969)
K. Bernauer, Diss., Basel 1964
- [6] K. Kustin, R. F. Pasternak, E. M. Weinstock, J. Am.
Chem. Soc., 88, 4610 (1966)
- [7] G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 35, 2344 (1952)
- [8] A. Kowalak, K. Kustin, R. F. Pasternak, S. Petrucci,
J. Am. Chem. Soc., 89, 3126 (1967)
- [9] T. S. Turan, D. B. Rorabacher, Inorg. Chemistry,
11, 288 (1972)
- [10] Th. Kaden, Helv. Chim. Acta, 53, 617 (1970)
- [11] Th. Kaden, Chimia, 23, 193 (1969)
- [12] Th. Kaden, Helv. Chim. Acta, 54, 2307 (1971)
- [13] D. Cabbiness, B. Margerum, J. Am. Chem. Soc., 92,
2151 (1970)
- [14] R. Buxtorf, Diss., Basel 1971
- [15] Th. Kaden, Chimia, 26, 317 (1972)
- [16] E. Sledziewska, L. Plachta, D. Vonderschmitt, K. Bernauer,
ibid., 25, 330 (1971)
- [17] H. Stetter, K. H. Mayer, Chem. Ber., 94, 1410 (1961)

- [18] N. F. Curtis, J. Chem. Soc., 4409 (1960)
- [19] M. M. Blight, N. F. Curtis, *ibid.*, 1204, 3016 (1962)
- [20] D. A. House, N. F. Curtis, J. Am. Chem. Soc., 84, 3248 (1962)
- [21] D. A. House, N. F. Curtis, *ibid.*, 86, 2231 (1964)
- [22] N. F. Curtis, D. A. House, Chem. Ind., 42, 1708 (1961)
- [23] D. A. House, N. F. Curtis, J. Am. Chem. Soc., 86, 1331 (1964)
- [24] N. F. Curtis, J. Chem. Soc., 2644, (1964)
- [25] S. C. Cummings, R. E. Sievers, Inorg. Chemistry, 9, 1131 (1970)
- [26] E. K. Barefield, *ibid.*, 11, 2273 (1972)
- [27] M. Green, P. A. Tasher, Inorg. Chim. Acta, 5, 65 (1971)
- [28] N. F. Curtis, C. W. Reader, J. Chem. Soc., 1771 (1971)
- [29] L. F. Lindoy und D. H. Busch, Preparative Inorganic Reactions Vol. 6 p. 1, Wiley-Interscience New York 1971
- [30] A. M. Tait, D. H. Busch, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 491 (1972)
- [31] R. A. Kolinski, B. Korybut-Daszkiewicz, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 17, 13 (1968)
- [32] N. F. Curtis, R. W. Hay, Chem. Comm., 524 (1966)
- [33] H. B. Jonassen, B. E. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 71, 4094 (1949)
- [34] Houben-Weyl, Bd XI/1, S. 650
- [35] W. H. Elfring, N. J. Rose, Abstracts, 160th National Meeting of the American Chem. Soc., Chicago Ill. Sept. 1970
- [36] E. L. Eliel, R. O. Hutchins, J. Am. Chem. Soc., 91, 2703 (1969)
- [37] Th. Kaden, A. Zuberbühler, Talanta, 18, 61 (1971)
- [38] Th. Kaden, Pers. Mitteilung

- [39] B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, Inorg. Chemistry 4, 1102 (1965)
- [40] J. Whaters, K. Whittle, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 155 (1972)
- [41] L. Sacconi, Electronic Structure and Stereochemistry of Ni(II), Transition Metal Chemistry, Vol. 4, p. 224, M. Dekker, New York 1968
- [42] G. A. Kalligeros, E. L. Blinn, Inorg. Chemistry, 11, 1145 (1972)
- [43] R. Bauer, W. Robinson, B. Margerum, Privatmitteilung an Th. Kaden
- [44] M. Eigen, R. Wilkins, Mechanism of Inorganic Reactions, Advances in Chemistry Series, no 49, American Chemical Society, Washington 1965, page 55

CURRICULUM VITAE

Ich, Willi Steinmann, wurde am 3. Dezember 1946 als Sohn des Hans Steinmann und seiner Ehefrau Flora geb. Heer in Olten geboren. Dort besuchte ich von 1953 bis 1959 die Primar- und von 1959 bis 1962 die Bezirksschule. Im Frühjahr 1962 trat ich in die Oberrealabteilung der Kantonsschule Aarau ein, wo ich im Herbst 1965 die Maturitätsprüfung des Typus C ablegte.

Unmittelbar darauf begann ich an der Universität Basel mit dem Studium der Chemie. Hier bestand ich folgende Prüfungen: Im Herbst 1967 das erste Vordiplom, im Frühjahr 1968 das zweite Vordiplom mit den Fächern Physik und Botanik und im Herbst 1969 das Diplom.

Im Herbst 1969 begann ich am Anorganisch chemischen Institut mit der Ausarbeitung einer Dissertation unter der Leitung von PD Dr. Th. Kaden.

Im Wintersemester 1970/71 immatrikulierte ich mich zusätzlich an der Philosophisch historischen Fakultät und begann ein Zweitstudium in Nationalökonomie, worin ich im Herbst 1972 das Vorlizentiatsexamen mit den Fächern Volkswirtschaftslehre, Betriebswirtschaftslehre und Jurisprudenz bestand.

Im Frühjahr 1972 verheiratete ich mich mit Fräulein Elisabeth Sutter.

Vom Frühjahr 1970 bis zum heutigen Zeitpunkt war ich am Anorganisch chemischen Institut als Unterrichtsassistent tätig.

Herrn PD Dr. Th. Kaden möchte ich an dieser Stelle für sein Interesse und seine Aufmerksamkeit, die er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Herzlicher Dank gilt auch meinen Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglichten. Ferner danke ich folgenden Herren Dozenten, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meines Studiums besuchte: H. Balli, G. Bombach, M. Brenner, K. Eichenberger, H. Erlenmeyer, S. Fallab, R. Frey, M. Geiger-Huber, F. Gerson, C. Grob, H. Guth, E. Heilbronner, W. Hill, P. Huber, Th. Kaden, H. Kuhn, H. P. Laubscher, P. Läger, E. Miescher, H. Schaffner, P. Schiess, H. Seiler, H. Sigel, K. Spiro, Ch. Tamm, M. Thürkauf, F. Vischer, R. Zürcher

